

URZĄD
PATENTOWY
PRLPatent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 13.I.1964 (P 103 441)

Pierwszeństwo: 14.I.1963 Francja

Opublikowano: 28.XII.1966

Kl 12 o, 23/03

MKP C 07 c 149/30

UKD

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Pierre Bapseres, Michel Biensan

Właściciel patentu: Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine, Paryż
(Francja)

Sposób wytwarzania organicznych dwusiarczków

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania różnych dwusiarczków organicznych, a zwłaszcza dwusiarczków alkilowych i arylowych.

Chociaż sposób ten może służyć do wytwarzania dwusiarczków zawierających rodniki alifatyczne o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodniki aryłowe i cykloalifatyczne, to jednak szczególnie korzystne jest zastosowanie do wytwarzania dwusiarczków alkilowych o 1—12 atomach węgla oraz aryłowych o 6—12 atomach węgla.

A zatem, sposobem według wynalazku wytwarza się, na przykład dwusiarczki metylowe, etylowe, propylowe, izopropylowe, n-butyłowe, izobutyłowe, heksylowe, oktyłowe, nonylowe, decylowe, dodecylowe, fenylowe, toliłowe, metylofenylowe, ksylilowe (tolilo-benzylowe), etylobenzylowe, naftyłowe itd.

Znany jest sposób wytwarzania dwusiarczków organicznych przez traktowanie odpowiednich merkaptanów siarką; bezpośrednie siarkowanie zachodzi, z wydzielaniem się siarkowodoru, według reakcji:



W tym znanym procesie wytwarzania dwusiarczków organicznych stosuje się jako katalizatory substancje zasadowe organiczne lub nieorganiczne, a zwłaszcza zasady lub aminy. Te substancje zasadowe, a zwłaszcza aminy, stosowane w ilościach katalitycznych, to znaczy w stosunkowo bardzo małych, powodują tworzenie się trudnych do odzyskania produktów ubocznych, a sam proces odbywa

2

się przy dużym zużyciu siarki, częściowo dlatego, że siarkowódór uwolniony w reakcji (1) reaguje z innymi składnikami reakcji.

Niedogodności dotychczasowych metod zostają w sposobie według wynalazku usunięte i pozwala on na wytwarzanie dwusiarczków organicznych z dobrą wydajnością i praktycznie bez trudnych do odzyskania produktów ubocznych, przy minimalnym pochłanianiu siarki. Ponowne wykorzystanie prawie całej siarki z siarkowodoru uwolnionego w wyniku reakcji (1), daje możliwość stosowania jej po odzyskaniu przez utlenienie siarkowodoru, do siarkowania merkaptanów. Drugą zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość zastosowania nawet zanieczyszczonego merkaptanu, zawierającego, na przykład CO_2 , powietrze, azot itd. Można również użytkować mieszaniny ubogie w merkaptan pochodzące, na przykład bezpośrednio z działów produkcji merkaptanu metylowego przed destylacją.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie dwusiarczków o czystości około 98% bez stosowania destylacji lub późniejszego oczyszczania.

Sposób ten polega na poddaniu reakcji siarki z jednym lub kilkoma merkaptanami w obecności wodnego roztworu aminy w ilości wystarczającej do wchłonięcia siarkowodoru w miarę jego wydzielania się. Tak więc, równowaga reakcji (1) przesuwana się stale na prawo wskutek usuwania siarkowodoru, który łączy się z aminą.

Do reakcji stosuje się mieszaninę zawierającą korzystnie około 2 moli merkaptanu i co najmniej 1 mol siarki podczas gdy ilość aminy winna korzystnie wynosić co najmniej 1 mol, korzystnie 1—2 mole. Bardzo korzystne jest tu zastosowanie nadmiaru aminy.

Inną cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku stanowi to, że roztwór sulfohydratu aminy utworzonego podczas reakcji ogrzewa się w celu odzyskania części siarkowodoru i aminy, przy czym tę ostatnią zużytkowuje się ponownie do siarkowania merkaptanu według podanej wyżej reakcji. Odzyskany siarkowodor poddaje się utlenieniu w celu odzyskania siarki biorącej udział w reakcji siarkowania.

Z powyższego wynika, że najkorzystniejsze warunki prowadzenia reakcji sposobem według wynalazku powstają wtedy, kiedy stosowana amina jest dostatecznie ciężka, czyli słabo lotna i rozpuszczalna w wodzie.

Korzystne jest stosowanie amin aromatycznych lub cykloalifatycznych o temperaturze wrzenia wyższej niż 100°C aby podczas ogrzewania wodnego roztworu sulfohydratu aminy w celu wyosobnienia siarkowodoru ubytek amin był najmniejszy.

Poniżej podaje się przykłady amin i ich temperatury wrzenia w °C, odpowiednich do stosowania w sposobie według wynalazku.

n-heksyloamina	129—130°
etylo-2-butyloamina	125°
n-oktyloamina	175°
n-oktyloamina (II-rzęd.)	164°
2-etylo-1-aminoheksan	167°
etyłodwuamina	117°
dwuetylenodwuamina (hydrat)	125—130°
dwuetylenotrójamina	208°
trójetylenoczteroamina	266°
czterometylenodwuamina	158—160°
cykloheksyloamina	134°
pirydyna	204—250°
jednoetanoloamina	171°
dwuetanoloamina	270°
trójetanoloamina	277° (przy 150 mm Hg)
izopropanoloamina	160° (przy 1 mm Hg)

Szczególnie interesującą grupę stanowią tu alkanoloaminy, a zwłaszcza etanoloaminy, z których najodpowiedniejszą do stosowania w sposobie według wynalazku jest jednoetanoloamina.

Dodatkową korzyścią ze stosowania amin, szczególnie alkanoloamin, jest to, że nie tworzą się merkaptidy, które powstają w obecności mocnych zasad takich jak, na przykład NaOH i tym samym zmniejszają wydajność dwusiarczków. Fakt, że merkaptidy nie powstają przy stosowaniu aminy pozwala na użycie jej w nadmiarze i umożliwia ilościowe przesunięcie równowagi reakcji.

Traktowanie merkaptanu siarką sposobem według wynalazku prowadzi się korzystnie w temperaturze 0—50°C, w której unika się ewentualnej krystalizacji reagentów w środowisku reakcyjnym, zachowując jednocześnie dogodną prędkość reakcji. Nie przekraczając temperatury około 50°C unika się ubocznych reakcji prowadzących zwłaszcza do

tworzenia się tiosiarczanów. Prowadzenie reakcji w umiarkowanej temperaturze umożliwia wykozystanie dość wysokiego stopnia rozpuszczalności siarkowodoru w wodnym roztworze aminy. Siarkowanie merkaptanu prowadzi się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, na przykład 1—15 atm., które pozwala zwiększyć rozpuszczalność siarkowodoru w roztworze aminy.

Sposób według wynalazku realizuje się korzystnie stosując około 0,75 mola siarki na 2 mole merkaptanu, chociaż stosunek ilości tych substancji może wahać się w pewnych granicach, na przykład w granicach 0,5—3 moli siarki na 2 mole merkaptanu. Ilość aminy może również ulegać sporym wahaniom, zwłaszcza powyżej ilości odpowiadającej 1 molowi aminy na 2 mole merkaptanu. Praktycznie jednak korzystną ilością aminy jest 1—2 moli na 2 mole merkaptanu, czyli na 1 mol siarkowodoru, przyjmując, że z dwóch cząsteczek RSH powstaje jedna cząsteczka H₂S.

Aminę stosuje się w roztworze wodnym, którego stężenie zależy od rodzaju aminy, temperatury reakcji, rodzaju merkaptanu(-ów) i ewentualnie innych czynników. Najczęściej wynosi ono 10—80% wagowych, przy czym w przypadku stosowania jednoetanoloaminy, szczególnie korzystne wyniki uzyskuje się przy stężeniu równym lub zbliżonym do 50%.

Traktowanie merkaptanu siarką można prowadzić w sposób ciągły lub nieciągły, przy czym jedną z zalet wynalazku jest właśnie łatwość stosowania sposobu ciągłego.

Przy zastosowaniu niższych merkaptanów, to znaczy o małym ciężarze cząsteczkowym i niskiej temperaturze wrzenia, zwłaszcza merkaptanu metylowego, okres siarkowania wynosi zasadniczo około 20 minut.

Bardzo korzystnym elementem sposobu według wynalazku jest to, że sproszkowaną siarkę wprowadza się do środowiska reakcyjnego w postaci zawiesiny w roztworze aminy.

Środowisko reakcyjne składa się z dwóch faz — wodnej i organicznej, przy czym tę ostatnią stanowi wytworzony dwusiareczek. Fazę wodną składającą się z roztworu aminy zawierającego siarkowodor oraz z niewielkiej ilości rozpuszczonego merkaptanu, destyluje się w celu jej rozdzielenia na siarkowodor i aminę przeznaczone do ponownego obiegu. Ogrzewając fazę wodną otrzymuje się przede wszystkim merkaptan, którego odzyskanie w przypadku merkaptanów niższych, to jest o małym ciężarze cząsteczkowym i niskiej temperaturze wrzenia, jak CH₃SH, nie nastręcza trudności. Ogrzewając fazę wodną do temperatury 75°C odzyskuje się 95% CH₃SH.

Po rozdzieleniu wodnego roztworu jednoetanoloaminy stwierdzono, że strata tej aminy jest bardzo nieznaczna, na przykład około 0,25% w jednym cyklu, wliczając straty manipulacyjne.

Wytworzony dwusiareczek znajdujący się w większej części w fazie organicznej, wykazuje czystość rzędu 97%, a otrzymuje się go tylko przez oddestylowanie lekkich frakcji albowiem dwusiarczku nie potrzeba destylować, ponieważ jest dostatecznie czysty.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Zawieszinę 1 mola siarki (32 g) w 1,5 mola jednoetanolaminy w 50%-owym roztworze wodnym wprowadza się do reaktora i mieszając szybko tę zawieszinę dodaje się do niej 2,2 moli merkaptanu metylowego w ciągu 10 minut, po czym przez dalsze 10 minut utrzymuje się mieszanie w reaktorze oziębionym lodem. Następnie mieszaninę reakcyjną dekantuje się. Bilans reakcji przedstawia się następująco:

1 mol siarki	32 g
50%-owy wodny roztwór 1,5 mola jednoetanolaminy	91,5 g
jednoetanolaminy H ₂ O	91,5 g
2,21 moli CH ₃ SH	106, g
	321 g

Otrzymano:

Faza organiczna:	103 g	
dwusiarczek metylowy	90 g	
trójsiarczek metylowy	2,8 g	
merkaptan metylowy	10 g	
siarkowodór	0,2 g	
	103,0 g	
faza wodna:	218 g	
H ₂ O	91,5 g	
jednoetanolamina	91,5 g	
siarkowodór	33 g	
CH ₃ SH	2 g	
	321 g	218 g

Wydajność dwusiarczku metylowego w odniesieniu do ilości moli reagującego CH₃SH wynosi 86,5%.

Nadmiar merkaptanu metylowego oddziela się przez odparowanie i zawraca do następnego obiegu, podczas gdy pozostała ciecz organiczną stanowi dwusiarczek metylu. Biorąc pod uwagę ten fakt, wydajność produktu określa się na 97,7%.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I zastosowano:

siarki	1 mol
dwuetanolaminy	1,2 mola w 50%-owym wodnym roztworze
CH ₃ SH	2,3 moli

uzyskując wydajność 87%.

Przykład III. Proces prowadzi się w sposób ciągły w szklanej kolumnie o średnicy 3,4 cm i wysokości 110 cm. W górnej części kolumny przez zastosowanie mieszania zapewnia się kontakt pomiędzy dwiema fazami reakcyjnymi. Warunki reakcji:

Czas kontaktu	45 minut
ilość jednoetyloaminy	1,73 mola na 1 mol S
ilość siarki	0,846 mola na 1 mol CH ₃ SH
temperatura otoczenia	

Substancjami reagującymi są gazowy CH₃SH i zawieszina siarki w wodnym roztworze jednoetanolaminy, przy czym substancje te wprowadza się u dołu kolumny. Ciecz otrzymaną przy wierzchołku kolumny odsącza się i dekantuje. W niższej części

kolumny utrzymuje się temperaturę 20°C przy pomocy cyrkulacji wody w chłodnicy.

Końcowy bilans w stosunku do wprowadzonego merkaptanu przedstawia się następująco:

CH ₃ SH wprowadzony	1780 g	czyli 37,1 moli
CH ₃ SH u wylotu kolumny	5,2 g	0,108 moli
w fazie organicznej	228 g	4,75 moli
w fazie wodnej	55 g	1,145 moli
CH ₃ SH przekształcony w dwusiarczek metylowy		30,4 moli
w trójsiarczku metylowym		0,206 moli
		36,609 moli

Strata CH₃SH wynosi 37,1—36,6 = 0,5 mola czyli 1,3% ilości wprowadzonego merkaptanu.

Z powyższych cyfr wynika, że wydajność dwusiarczku metylowego uzyskanego bezpośrednio w reakcji siarkowania CH₃SH wynosi 82,5%, a wydajność całkowita po odzyskaniu zawróconego do obiegu CH₃SH wynosi 99,4%.

Przykład IV. W 50%-owym wodnym roztworze jednoetanolaminy zawieszina się 1 mol siarki na 2 mole aminy, po czym w ciągu 20 minut dodaje się, stale mieszając, 2,1 moli merkaptanu n-butyłowego. Uzyskaną mieszaninę miesza się w temperaturze otoczenia przez 1 godzinę i dekantuje jak w przykładzie I. Wydajność dwusiarczku n-butyłowego w odniesieniu do ilości moli reagującego merkaptanu butylowego wynosi 70%.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie IV z tym, że zamiast merkaptanu n-butyłowego stosuje się merkaptan n-heksyloowy, uzyskuje się dwusiarczek heksyloowy z wydajnością 53%.

Przykład VI. Postępując jak w przykładzie II z tym, że zamiast dwuetanolaminy stosuje się trójetanolaminę, uzyskuje się 76%-ową wydajność dwusiarczku metylowego.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie IV z tym, że zamiast jednoetanolaminy stosuje się roztwór dwuetylenotrójaminy w stosunku 0,75 mola (czyli 2,25 gramorównoważników aminy) na 1 mol siarki, otrzymuje się dwusiarczek butylowy w warunkach jak w przykładzie IV.

Przykład VIII. Postępuje się jak w przykładzie III z tym, że zamiast 37,1 moli merkaptanu metylowego stosuje się tę samą ilość merkaptanu etylowego, a zamiast jednoetanolaminy stosuje się 40%-ową wodną zawieszinę heksyloaminy. Ilość aminy wynosi 1,5 mola na 1 mol merkaptanu, czyli 55,6 moli (5650 g). Jako heksyloaminę stosuje się mieszaninę izomerów wrzących w temperaturach 124—130°C.

Wydajność dwusiarczku etylowego C₂H₅SSC₂H₅ wynosi 81%, a wliczając odzyskany merkaptan 98%.

Przykład IX. Do zawiesziny 1 mola siarki w 50%-owym wodnym roztworze jednoetanolaminy, zawierającym 2 mole tej aminy dodaje się, mieszając, w ciągu 15 minut 2,4 mole tiofenolu C₆H₅SH, po czym kontynuuje się mieszanie przez dalsze 15 minut. Wytworzony dwusiarczek fenylowy C₆H₅SSC₆H₅ ekstrahuje się eterem. Wydajność dwusiarczku wynosi 83% w stosunku do ilości wprowadzonej siarki, co potwierdza zawartość

siarkowodoru w fazie wodnej. Wydajność dwusiarczku fenylowego wynosi 69,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwusiarczków organicznych, zwłaszcza alkilowych i arylowych na drodze siarkowania odpowiednich merkaptanów w obecności amin, **znamienny tym**, że 0,5—3 mole siarki, korzystnie około 0,75 mola siarki poddaje się reakcji z 2 molami jednego lub kilku merkaptanów, w obecności wodnego roztworu aminy w ilości wystarczającej do wchłonięcia siarkowodoru wydzielającego się w trakcie reakcji, korzystnie w ilości wynoszącej co najmniej 1 mol, po czym utworzony dwusiarczek oddziela się przez dekantację od fazy wodnej i oczyszcza przez odparowanie znajdującego się w nim merkaptanu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się aminę o temperaturze wrzenia wyższej od 100°C.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako aminę stosuje się alkanoloaminę, zwłaszcza etanoloaminę.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się 1—2 mole aminy na 2 mole merkaptanu.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór aminy o stężeniu 10—80%, korzystnie około 50%.
- 10 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że siarkę wprowadza się do reakcji w postaci zawiesiny w wodnym roztworze aminy.
- 15 7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że po zakończeniu traktowania merkaptanu siarką i aminą, oddziela się fazę organiczną od fazy wodnej i tę ostatnią poddaje się destylacji w celu odpędzenia siarkowodoru, a pozostały wodny roztwór aminy zawraca się ponownie do procesu.
- 20 8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że odpędzony z fazy wodnej siarkowódór utlenia się do siarki, którą następnie zawraca się do procesu.

