



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 408 T2** 2005.10.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 054 862 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 319/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 408.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/02991**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 932 496.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/041234**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.02.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.08.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.10.2005**

(30) Unionspriorität:
619164 **13.02.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Albemarle Corp., Baton Rouge, La., US

(72) Erfinder:
**CHENG, Chi Hung, Baton Rouge, US; SULZER, M.,
Gerald, Baton Rouge, US**

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCHEN DISULFIDEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHER BEREICH

[0001] Diese Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren, durch das organische Disulfide, insbesondere niedere Alkyldisulfide, in hohen Ausbeuten und mit hoher Effizienz hergestellt werden können.

HINTERGRUND

[0002] Die US-A-5 659 086 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von organischen Disulfiden, das die Schritte (1) des Kontaktierens einer Base und eines Mercaptans, um eine Solephase zu bilden, die eine Base und ein basisches Salz eines Mercaptans umfasst, (2) des Kontaktierens der Solephase mit einem Mercaptan und einem Wasserstoffperoxid, um eine wässrige Phase und eine organische Phase zu bilden, (3) des Abtrennens der wässrigen Phase von der organischen Phase, (4) des Gewinnens der organischen Phase, und gegebenenfalls (5) des Entferns eines Teils von Wasser aus der wässrigen Phase und danach der Wiederholung der Schritte (2) bis (5) umfasst. Die Abtrennung gemäß Schritt (3) wird durch Dekantieren, Zentrifugieren, Lösungsmittelextraktion, chromatographische Abtrennung oder einer Kombination von irgendwelchen zwei oder mehreren derselben durchgeführt, wobei Dekantieren bevorzugt ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0003] Diese Erfindung stellt ein neues, hochwirksames Verfahren zur Verfügung, das die Herstellung von organischen Disulfiden in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit ermöglicht. Das Verfahren ist nicht nur sehr leicht und einfach durchzuführen, sondern zusätzlich (i) beseitigt das Verfahren die Notwendigkeit zur Bildung einer organischen Phase eines flüssigen organischen Disulfid-Produkts und die Durchführung einer Trennung eines solchen Produkts und der in der Umsetzung verwendeten gesamten wässrigen Phase, (ii) ermöglicht das Verfahren eine wirksame Steuerung einer hochexothermen Umsetzung und (iii) vermindert das Verfahren die Bildung von Alkansulfonsäuresalz während der Umsetzung.

[0004] Gemäß einer der Ausführungsformen dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von organischen Disulfiden bereitgestellt, bei dem das Verfahren die Herstellung einer Dampfphase, die ein organisches Disulfid aus einer Umsetzung einer wässrigen Lösung von basischem Mercaptidsalz mit wasserlöslichem Peroxid umfasst, in einer Reaktionszone und gleichzeitig die Gewinnung der Dampfphase aus der Reaktionszone umfasst.

[0005] Der Kontakt zwischen dem Peroxid und der wässrigen Lösung des basischen Mercaptidsalzes

führt zu einer stattfindenden exothermen Umsetzung. Durch Beibehaltung eines geeigneten niedrigen Drucks in der Reaktionszone wird eine Dampfphase, die organisches Disulfidprodukt enthält, gebildet und gleichzeitig aus der Reaktionszone entfernt oder entnommen. Diese Verdampfung verbraucht ein Teil der erzeugten Reaktionswärme. Zur gleichen Zeit kann durch Betreiben unter geeigneten Reaktionstemperatur- und -druckbedingungen ein Teil des Wassers dazu gebracht werden, gleichzeitig aus der wässrigen Lösung in der Reaktionszone zu verdampfen und dabei die erzeugte exotherme Reaktionswärme weiter zu verbrauchen. Folglich wird die Temperatur in der Reaktionszone leichter gesteuert und beibehalten. Somit wird bei den bevorzugten Betriebsweisen eine Dampfphase gebildet, die das hergestellte organische Disulfid und Wasser umfasst, das aus der Verdampfung eines Teils des wässrigen Reaktionsmediums resultiert, und diese Dampfphase wird gleichzeitig mit ihrer Bildung, z.B. im Wesentlichen sobald sie gebildet wird, aus der Reaktionszone entfernt (entnommen oder gewonnen).

[0006] Es wird daher ersichtlich, dass es bei der Führung des Verfahrens wünschenswert ist, einen der Reaktanten (d.h. das Peroxid oder die wässrige Lösung des basischen Mercaptidsalzes) mit einer gleichförmigen oder im Wesentlichen gleichförmigen Rate in die Reaktionszone, die den anderen der Reaktanten enthält, zuzuführen oder einzuführen. Solche Zufuhraten führen vorzugsweise unter den verwendeten Reaktionsbedingungen zur Bildung der Dampfphase mit einer Rate, die der Rate entspricht oder im Wesentlichen entspricht, mit der die Dampfphase aus der Reaktionszone entnommen wird, um somit in der Reaktionszone stationäre Bedingungen bereit zu stellen und zu halten. Die Zufuhr selbst kann unterbrochen oder kontinuierlich sein. Vorzugsweise wird das Peroxid der wässrigen Lösung des basischen Mercaptidsalzes zugeführt und vorzugsweise ist diese Zufuhr während mindestens eines Hauptteils (mehr als 50 %) der Reaktionsdauer kontinuierlich. Am meisten bevorzugt wird die kontinuierliche Zufuhr des Peroxids im Wesentlichen während der gesamten Reaktionsdauer beibehalten. Ein anderer Weg der Durchführung dieser Umsetzung besteht in der Zufuhr beider Reaktanten in die Reaktionszone mit Raten, die zu der Bildung der Dampfphase mit einer Rate führt, die der Rate entspricht oder im Wesentlichen entspricht, mit der die Dampfphase aus der Reaktionszone entnommen wird, wodurch stationäre Bedingungen in der Reaktionszone bereitgestellt und beibehalten werden.

[0007] Somit stellt die Erfindung unter anderem ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Disulfids bereit, bei dem das Verfahren die Umsetzung von Mercaptid und Peroxid in einem wässrigen Reaktionsmedium unter solchen Bedingungen, dass das organische Disulfid gebildet wird und verdampft wird,

und gleichzeitig die Gewinnung einer Dampfphase umfasst, die mindestens bei der Umsetzung gebildetes verdampftes organisches Disulfid umfasst, und vorzugsweise einer Dampfphase, die ferner aus dem wässrigen Reaktionsmedium verdampftes Wasser umfasst.

[0008] In einer Ausführungsform dieses Verfahrens zur Herstellung von organischem Disulfid wird Wasserstoffperoxid unterbrochen oder kontinuierlich in eine wässrige Lösung eines alkalischen Metallmethylmercaptids in der Reaktionszone eingeführt und die Dampfphase umfasst Dimethyldisulfid, wobei in dem Verfahren gegebenenfalls

- a) das verwendete Wasserstoffperoxid ungefähr 70%iges wässriges Wasserstoffperoxid ist,
- b) das verwendete Alkalimetallmethylmercaptid eine wässrige Lösung von Natriummethylmercaptid ist,
- c) die Umsetzung bei 55 bis 65 °C und absoluten 18,7 bis 24,0 kPa (140 bis 180 mm Hg) durchgeführt wird,
- d) das Wasserstoffperoxid mit einer konstanten oder im Wesentlichen konstanten Fließrate zugeführt wird,
- e) die Dampfphase, die der Reaktionszone entnommen wird, kondensiert wird, um eine zweiphasige flüssige Mischung aus einer überwiegend organischen Phase des Dimethyldisulfids und einer wässrigen Phase aus überwiegend Wasser zu bilden und
- f) die in e) gebildeten Phasen voneinander getrennt werden.

[0009] Die entnommene Dampfphase wird kondensiert und kann in irgendeiner geeigneten Weise getrocknet und gereinigt werden, wird aber vorzugsweise destilliert. Wie oben bemerkt, umfasst die entnommene Dampfphase vorzugsweise sowohl verdampftes organisches Disulfidprodukt als auch verdampftes Wasser, und in einem solchen Fall werden die Dämpfe kondensiert, um eine zweiphasige Mischung aus einer überwiegend organischen Phase aus organischem Disulfid und einer wässrigen Phase aus überwiegend Wasser zu bilden, und am meisten bevorzugt werden diese Phasen durch Schwerkraftabscheidung voneinander getrennt. Die abgetrennte organische Phase kann dann weiter gereinigt werden, um welche Endproduktreinheit auch immer erwünscht ist zu erzielen. Ein Teil der abgetrennten wässrigen Phase kann in Mengen zurückgeführt werden und wird vorzugsweise in Mengen zurückgeführt, die ausreichend sind, um ein Material- und Energiegleichgewicht zu halten.

[0010] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden 50- bis 70%iges wässriges Wasserstoffperoxid und eine wässrige Lösung von Natriummethylmercaptid oder Kaliummethylmercaptid in der Reaktionszone zu-

sammen gemischt, und die Dampfphase umfasst Dimethyldisulfid. Vorzugsweise wird die Umsetzung bei 55 bis 65 °C und absoluten 18,7 bis 24,0 kPa (140 bis 180 mm Hg) durchgeführt, und gegebenenfalls wird die aus der Reaktionszone gewonnene Dampfphase kondensiert, um eine zweiphasige flüssige Mischung aus einer überwiegend organischen Phase aus Dimethyldisulfid und einer wässrigen Phase aus überwiegend Wasser zu bilden, wobei die Phasen voneinander getrennt werden und die abgetrennte organische Phase destilliert wird, um so Dimethyldisulfid in getrockneter, gereinigter Form zu isolieren.

[0011] Bei jeder der obigen Ausführungsformen ist es besonders bevorzugt, Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Peroxid und Mercaptid zu nutzen, die zu einer Verdampfung von flüssigem Wasser aus dem Reaktionsmedium mit einer Rate führen oder diese verursachen, die ausreichend ist, um im Bereich von 50 bis 100 % der sich aus der Umsetzung ergebenden exothermen Reaktionswärme zu verbrauchen, die in dieser Reaktionszone auftritt. Auch kann dem Reaktor zusätzliche Wärme über die Reaktionswärme hinaus zugeführt werden, z.B. mittels eines Heizmantels, um ein noch größeres Strippen des organischen Disulfids aus dem Reaktor zu bewirken. Dieses vermindert die Menge von gelöstem Disulfid in der wässrigen Phase, das anderweitig unter Bildung von Schwefelsäure reagieren kann, mit begleitenden Verlusten an gewünschtem Produkt und der verwendeten anorganischen Base.

[0012] Bei der Durchführung des Verfahrens sollte die Menge von in der Reaktionsmischung in b) vorhandenem Wasser mindestens ausreichend sein, um die Reaktanten und Reaktionsprodukte in Lösung zu halten, aber ohne Verwendung einer zusätzlichen Menge von Wasser über diese Menge hinaus. Somit ist es wünschenswert, die Zuströme anzupassen, sodass zu Beginn der Umsetzung von Peroxid und Mercaptid die wässrige Lösung der Base etwa 15 Gew.-% der Base enthält, wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, und die Zuströme zu steuern, sodass die wässrige Reaktionslösung nicht mehr als 35 Gew.-% gelöste Salze, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 30 Gew.-% gelöste Salze, enthält. Somit kann Wasser zu der Reaktionsmischung in b) periodisch zugeführt werden, wie es benötigt wird, um die Reaktionsmischung in Lösung zu halten, und mindestens ein Teil des Wassers kann als eine Peroxidlösung, vorzugsweise als eine Lösung von Wasserstoffperoxid, eingeführt werden.

[0013] Gewöhnlich wird das Peroxid in die Reaktionsmischung in Form einer Lösung eingeführt, und typischerweise als eine wässrige Lösung, die im Allgemeinen im Bereich einer 1- bis 70%igen Peroxidlösung liegt. Um ein äußerst wünschenswertes Material- und Energiegleichgewicht bei der Umsetzung von b) aufrechtzuerhalten, ist es bevorzugt, eine hochkon-

zentrierte wässrige Wasserstoffperoxidlösung zu verwenden, z.B. im Bereich von 50 bis 70 %, und ein Teil des Wassers, das aus der Reaktionsmischung gewonnen wird, zurückzuführen. Dies vermindert die Menge von Wasser, das als Werksabwasser zu entsorgen ist.

[0014] Es ist bevorzugt, die gesamte Reaktionsmasse periodisch abzuführen, um Schwefelsäuresalznebenprodukt auszuspülen, das über die Zeit angereichert wird. Alternativ kann eine kontinuierliche Spülung verwendet werden, um solches Salznebenprodukt zu entfernen.

[0015] Die obigen und andere Ausführungsformen und Merkmale dieser Erfindung werden ferner aus der folgenden Beschreibung, den begleitenden Zeichnungen und den angehängten Ansprüchen ersichtlich.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0016] [Fig. 1](#) ist ein schematisches Fließdiagramm einer Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer bevorzugten Weise auf einer semikontinuierlichen Basis.

WEITERE AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

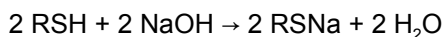
[0017] Zu Zwecken der Darstellung wird die Arbeitsweise der Einrichtung, die in [Fig. 1](#) dargestellt ist, mit Bezugnahme auf die Herstellung von Dimethyldisulfid unter Verwendung von Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid als Reagenzien in dem Verfahren beschrieben. Es ist klar, dass dieselben Prinzipien der Arbeitsweise bei der Herstellung von anderen geeigneten flüchtigen organischen Disulfiden angewendet werden können. Bei der abgebildeten Einrichtung werden Wasser und Natriumhydroxid einem Reaktor **10** über Leitungen **12** bzw. **14** zugeführt, um eine Lösung im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% NaOH, herzustellen. Diese Lösung wird zu einer Gaswäscher/Neutralisierungssäule **20** gepumpt, die vorzugsweise aus rostfreiem Stahl oder einem anderen geeigneten korrosionsbeständigen Material hergestellt ist. Methylmercaptan oder ein anderes kohlenwasserstoffhaltiges Mercaptan wird in einem Wärmetauscher **16** verdampft und kontinuierlich über eine Leitung **18** in die Säule **20** eingeführt, wo sie mit der Natriumhydroxidlösung reagieren, um Natriummercaptid zu bilden. Alternativ kann das Methylmercaptan in die Säule **20** in einer flüssigen Phase eingeführt werden. Die Säule **20** wird bei einem Überdruck im Bereich von 0 bis 68,95 kPa (0 bis 10 psig) und vorzugsweise im Bereich von 6,89 bis 34,47 kPa (1 bis 5 psig) betrieben. Die resultierende wässrige Reaktionsmischung, die Natriummercaptid und Natriumhydroxid enthält, wird dem Reaktor **10** über eine Drainageleitung **22** zugeleitet.

[0018] Eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid, vorzugsweise in Form einer ungefähr 70%ige Lösung, wird, vorzugsweise mit einer konstanten Rate, über eine Leitung **24** in den Reaktor **10** geführt, wo das Natriummercaptid zu Dimethyldisulfid oxidiert wird. Bei diesem Vorgang wird der Reaktor **10** bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 110 °C und bei einem Druck im Bereich von (50 bis 760 mm Hg) 6,7 bis 101,3 kPa und vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 75 °C und bei einem Druck im Bereich (140 bis 180 mm Hg) 18,7 bis 24,0 kPa gehalten. Die exotherme Umsetzung liefert typischerweise unter den angewendeten Bedingungen ausreichend Wärmeenergie, um das Dimethyldisulfid aus dem Reaktor **10** im Wesentlichen so schnell zu verdampfen, wie es gebildet wird. Zusätzlich wird unter den angewendeten Bedingungen ein Teil des Wassers auch aus dem Reaktor verdampft, und dies ist eine materielle Hilfe bei der Steuerung der exothermen Umsetzung, die in dem Reaktor **10** stattfindet. Die den Reaktor **10** verlassenden Dämpfe werden über eine Leitung **26** einem Kondensierer **30** zugeleitet und die kondensierten Flüssigkeiten werden über eine Leitung **28** einem Flüssig/Flüssig-Separator **40** zugeleitet, wo die Wasser- und Dimethyldisulfidphasen getrennt werden. Die obere Phase ist eine wässrige Phase, die typischerweise im Wesentlichen mit Dimethyldisulfid gesättigt ist (ca. 3 000 ppm), und ein Teil wird in den Reaktor **10** zurückgeführt. Ein Reinigungsstrom aus dem Rest der wässrigen Phase wird über eine Leitung **34** einem Lagertank **32** zugeleitet. Die Dimethyldisulfidbodenphase, typischerweise im Wesentlichen mit Wasser gesättigt, wird über eine Leitung **36** einer Säule **40** zugeführt, wo der Wassergehalt des Dimethyldisulfids von ca. 1300 ppm auf weniger als 50 ppm vermindert wird. Während der Destillation wird das Dimethyldisulfid nicht nur getrocknet, sondern auch gereinigt. Das getrocknete, gereinigte Dimethyldisulfid wird über eine Leitung **42** zu einem Lagertank **38** geschickt.

[0019] Nicht-kondensierbare Verbindungen, einschließlich Methylmercaptan, die den Kondensierer **30** verlassen, werden nach Verlassen einer Vakuumpumpe **44** über eine Leitung **46** zu einer Gaswäschersäule **50** geschickt. Die Säule **50** ist vorzugsweise aus einem korrosionsbeständigen Material wie beispielsweise rostfreiem Stahl hergestellt. Die Waschflüssigkeit aus der Säule **50** wird aus dem Reaktor **10**, durch einen Tauscher **60** und eine Leitung **48** zu der Säule **50** gepumpt und wird danach über eine Leitung **52** zu dem Reaktor **10** zurückgeführt.

Mercaptidbildung

[0020] In den erfindungsgemäßen Ausführungsformen, bei denen das Mercaptid für die Verwendung in dem Verfahren speziell gebildet wird, kann die Umsetzung bei Verwendung von weiterem Natriumhydroxid als Base durch die Gleichung:



dargestellt werden. Somit werden die Reaktanten typischerweise in einem Verhältnis von 0,8 bis 2 Äquivalenten Base je Mol Mercaptan zugeführt. Um den Verlust von flüchtigem Mercaptan in der Dampfphase während der darauffolgenden Gewinnung des organischen Disulfidproduktes zu vermindern, ist es bevorzugt, genügend Base in der Mercaptid-bildenden Umsetzung zu verwenden, sodass im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% und bevorzugter im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% Überschuss an freier Base über das, was bei der Bildung des Mercaptids verbraucht wird, und darüber hinaus, bereitgestellt wird.

[0021] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren nützlichen Mercaptane sind typischerweise Kohlenwasserstoffmercaptane, wie beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- und Aralkylmercaptane, die gewöhnlich nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugte Reaktanten sind Alkylmercaptane mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wobei Methylmercaptan und Ethylmercaptan besonders bevorzugt sind. Die Betriebstemperatur und der Betriebsdruck sollten so eingestellt sein, dass das resultierende Disulfid im Wesentlichen im Reaktor verdampft wird, sobald es gebildet wird. Wenn das Mercaptan somit einen relativ hohen Siedepunkt aufweist, sollte ein geringerer Druck oder eine höhere Temperatur oder beides verwendet werden.

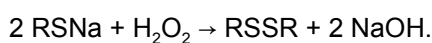
[0022] Die Base, die für die Bildung der wässrigen basischen oder alkalischen Lösungen verwendet wird, die bei der Bildung des Mercaptids verwendet werden, ist eine anorganische Base, wie beispielsweise ein Alkalimetalloxid, -hydroxid, -carbonat, -bicarbonat, -amid oder ein anderes basisches Salz oder ein Erdalkalimetalloxid, -hydroxid, -carbonat, -bicarbonat, -amid oder ein anderes basisches Salz. Beispiele schließen Natriumoxid, Natriumhydroxid, Kaliumoxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid und ähnliche Basen ein. Bevorzugt sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumoxid und Kaliumoxid. Mit anderen Worten sind wässrige Lösung von Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid bevorzugt.

[0023] Wenn die Basizität der wässrigen Lösung, die im Mercaptid-Bildungsschritt verwendet wird, relativ hoch ist und die wässrige Lösung nicht verdünnt wird, bevor die Peroxidoxidation durchgeführt wird, gibt es eine Möglichkeit, dass etwas von dem Peroxid frühzeitig zersetzt wird, wenn die Peroxidoxidationsreaktion durchgeführt wird. In solchen Fällen wird die Konzentration der wässrigen basischen Lösung im Mercaptid-Bildungsschritt, wenn eine starke Base wie beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid verwendet wird, typischerweise im Bereich von 2 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% gehalten.

[0024] Der Mercaptid-Bildungsschritt kann unter irgendwelchen geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen durchgeführt werden. Typischerweise liegen die Temperaturen bei der Mercaptid-Bildungsreaktion im Bereich von 20 bis 100 °C. Der Druck, bei dem die Umsetzung durchgeführt wird, ist größtenteils beliebig – die Umsetzung kann bei atmosphärischem Druck, bei unteratmosphärischem Druck oder bei überatmosphärischem Druck durchgeführt werden.

Organische Disulfidbildung

[0025] Diese Umsetzung wird durch die folgende Gleichung für die Umsetzung zwischen einem Natriummercaptid und Wasserstoffperoxid veranschaulicht:



[0026] Im Allgemeinen werden daher die Reaktanten in diesem Verfahren typischerweise dem Reaktor in einem Verhältnis von 0,05 bis 0,5 Äquivalenten Peroxid je Äquivalent Mercaptid zugeführt, wobei zurückgeführtes Mercaptid, falls Rückführung verwendet wird, eingeschlossen ist. Insgesamt wird etwa 0,5 mol Wasserstoffperoxid je mol des Mercaptids verbraucht.

[0027] In der Mercaptidoxidationsreaktion wird das Peroxid typischerweise als Oxidationsmittel verwendet, obwohl andere Peroxyverbindungen, wie beispielsweise Hydroperoxide, Persulfate, Peroxycarbonate, Superoxide und ähnliche Substanzen anstelle von Peroxid oder zusätzlich zu Peroxid verwendbar sein können. Die Verwendung von anorganischen Peroxiden, wie beispielsweise Natriumperoxid, anorganischen Peroxysäuren (z.B. Peroxyzinnsäure, Peroxyvanadiumsäure usw.), Bariumperoxid, Zinkperoxid, Thoriumperoxid und insbesondere Wasserstoffperoxid ist bevorzugt, da solche Materialien keine organischen Rückstände zur Reaktionsmischung beisteuern und somit die Reinigung der organischen Disulfide erleichtert ist. Es liegt jedoch im Bereich dieser Erfindung, falls gewünscht, ein organisches Peroxid zu verwenden. Wenn Wasserstoffperoxid verwendet wird, wird es vorzugsweise als eine 10- bis 70%ige wässrige Lösung oder konzentrierter angewendet, wobei 50- bis 70%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösungen am meisten bevorzugt sind.

[0028] Während die Mercaptidreaktionsmischung und das Peroxid zusammen in irgendeiner geeigneten Weise gemischt werden können, ist es bevorzugt, das Peroxid in die wässrige Mercaptidreaktionsproduktmischung oder in eine frisch hergestellte wässrige Lösung des Mercaptids mit einer kontrollierten, erweiterten Rate der Zugabe einzuführen, um eine nahezu unverzögerte, hochexotherme Umsetzung davor zu bewahren, übermäßig heiß und unkontrollier-

bar zu werden. Die kontrollierte Zufuhr selbst kann kontinuierlich oder diskontinuierlich oder eine Kombination von beiden Arten der Zufuhr von Peroxid sein. Die Umsetzung sollte bei vermindertem Druck durchgeführt werden, der ausreichen gering ist, und die Temperatur sollte so kontrolliert werden und so gehalten werden, dass das gebildete organische Disulfidprodukt aus der Reaktionsmischung verdampft, im Wesentlichen sobald es gebildet ist. Ebenso ermöglichen es die vorzugsweise verwendeten Bedingungen einem Teil des Wassers in der Reaktionsmischung, zusammen mit dem organischen Disulfid zu verdampfen, um dadurch zu helfen, dass eine gut kontrollierte exotherme Umsetzung unter mehr oder weniger stationären Bedingungen gehalten wird. Typischerweise werden die Temperaturen innerhalb des Bereichs von 20 bis 110 °C mit Drücken im Bereich von 6,7 bis 101,3 kPa (50 bis 760 mm Hg) gehalten.

Gleichzeitige Umsetzungen

[0029] In den erfindungsgemäßen Ausführungsformen, bei denen das Mercaptid speziell für die Verwendung in dem Verfahren gebildet wird, können die Mercaptid-Bildungsreaktion und die Mercaptid-Oxidationsreaktion, um das Disulfidprodukt zu bilden, in vielen Fällen gleichzeitig in demselben Reaktionskessel durchgeführt werden. Dies wird durch gleichzeitiges Zuführen aller Reaktionskomponenten zu dem Reaktor und Einstellung und Beibehaltung der Reaktionsbedingungen, wie oben beschrieben, verwirklicht, sodass die Umsetzungen, die zu Beginn wie in a) und b) ausgewiesen werden, gleichzeitig stattfinden. Es wird angenommen, dass, sobald das Mercaptid in situ gebildet wird, es zum Disulfid oxidiert wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Disulfiden, bei dem das Verfahren die Herstellung einer Dampfphase, die ein organisches Disulfid aus einer Umsetzung einer wässrigen Lösung von basischem Mercaptidsalz mit wasserlöslichem Peroxid umfasst, in einer Reaktionszone und gleichzeitig die Gewinnung der Dampfphase aus der Reaktionszone umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Dampfphase auch verdampftes Wasser umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das basische Mercaptidsalz ein Alkalimetallmercaptidsalz ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das basische Mercaptidsalz Natriummethylmercaptid oder Natriumethylmercaptid ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,

bei dem das Peroxid Wasserstoffperoxid ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner die Bildung der wässrigen Lösung von basischem Mercaptidsalz durch Umsetzung eines Mercaptans mit einer Base in einem wässrigen Medium umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Dampfphase auch verdampftes Wasser umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, in dem die Base eine Alkalimetallbase ist und das basische Mercaptidsalz ein Alkalimetallmercaptidsalz ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Mercaptan Methylmercaptan oder Ethylmercaptan ist, die Base eine basische anorganische Natriumverbindung ist und das basische Mercaptidsalz Natriummethylmercaptid oder Natriumethylmercaptid ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem das Peroxid Wasserstoffperoxid ist.

11. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem flüssiges Wasser aus dem Reaktionsmedium mit einer Rate verdampft wird, die mindestens 50 % der sich aus der Umsetzung ergebenden exothermen Reaktionswärme verbraucht.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die wässrige Lösung von basischem Mercaptidsalz eine wässrige Lösung von Alkalimetallmethylmercaptid oder Alkalimetallethylmercaptid ist und das Peroxid Wasserstoffperoxid oder eine wässrige Lösung desselben ist.

13. Verfahren nach Anspruch 6, das ferner die Versorgung der Reaktionsmischung mit Wärmeenergie aus der sich aus der Umsetzung ergebenden exothermen Reaktionswärme und darüber hinaus umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Bildung der wässrigen Lösung von basischem Mercaptidsalz und die Herstellung der Dampfphase in der Reaktionszone gleichzeitig in demselben Reaktor durchgeführt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das organische Disulfid durch Umsetzung von Mercaptid und Peroxid in einem wässrigen Reaktionsmedium gebildet wird und das organische Disulfid gleichzeitig verdampft wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem flüssiges Wasser aus dem Reaktionsmedium mit einer Rate verdampft wird, die mindestens 50 % der sich aus der Umsetzung ergebenden exothermen Reaktionswärme verbraucht.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das Mercaptid, in der der Umsetzung zugesetzten Form, ein basisches Mercaptidsalz oder eine wässrige Lösung desselben ist und das Peroxid, in der der Umsetzung zugesetzten Form, Wasserstoffperoxid oder eine wässrige Lösung desselben ist.

18. Verfahren nach Anspruch 15, das ferner die Versorgung der Reaktionsmischung mit Wärmeenergie aus der sich aus der Umsetzung ergebenden exothermen Reaktionswärme und darüber hinaus umfasst.

19. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Wasserstoffperoxid periodisch oder kontinuierlich in eine wässrige Lösung von Alkalimetallmethylmercaptid in der Reaktionszone zugeführt wird und die Dampfphase Dimethyldisulfid umfasst.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 15 oder 19, bei dem die Dampfphase auch Wasserdampf enthält.

21. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem flüssiges Wasser aus dem Reaktionsmedium mit einer Rate verdampft wird, die mindestens 50 % der sich aus der Umsetzung ergebenden exothermen Reaktionswärme umfasst.

22. Verfahren nach Anspruch 19, das ferner die Versorgung der Reaktionsmischung mit Wärmeenergie aus der sich aus der Umsetzung ergebenden exothermen Reaktionswärme und darüber hinaus umfasst.

23. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem:

- das verwendete Wasserstoffperoxid ungefähr 70 % wässriges Wasserstoffperoxid ist;
- das verwendete Alkalimetallmethylmercaptid eine wässrige Lösung von Natriummethylmercaptid ist;
- die Umsetzung bei 55 bis 65 °C und absoluten 18,7 bis 24,0 kPa (140 bis 180 mm Hg) durchgeführt wird;
- das Wasserstoffperoxid bei einer konstanten oder im Wesentlichen konstanten Fließrate zugeführt wird,
- die aus der Reaktionszone entzogene Dampfphase kondensiert wird, um eine zweiphasige flüssige Mischung aus einer überwiegend organischen Phase aus Dimethyldisulfid und einer wässrigen Phase aus überwiegend Wasser zu bilden, und
- die in e) gebildeten Phasen voneinander getrennt werden.

24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem die in f) abgetrennte wässrige Phase zu der Reaktionszone zurückgeführt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem Dimethyldisulfid aus der in f) abgetrennten organischen Phase gleichzeitig getrocknet und gereinigt wird, indem die organische Phase einer Destillation unterworfen wird.

26. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die wässrige Lösung von Alkalimetallmethylmercaptid durch Umsetzung von Methylmercaptan mit in einem wässrigen Medium gelöster Alkalimetallbase gebildet wird.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 20, 21, 23, 24 oder 25, bei dem die wässrige Lösung von Alkalimetallmethylmercaptid durch Zufügen von verdampftem Methylmercaptan in eine wässrige Lösung von Alkalimetallbase gebildet wird.

28. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem 50 bis 70 % wässriges Wasserstoffperoxid und eine wässrige Lösung von Natriummethylmercaptid oder Kaliummethylmercaptid in der Reaktionszone miteinander gemischt werden und die Dampfphase Dimethyldisulfid umfasst.

29. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem die Umsetzung bei 55 bis 65 °C und absoluten 18,7 bis 24,0 kPa (140 bis 180 mm Hg) durchgeführt wird.

30. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem die Dampfphase, die aus der Reaktionszone gewonnen wird, kondensiert wird, um eine zweiphasige flüssige Mischung aus einer überwiegend organischen Phase von Dimethyldisulfid und einer wässrigen Phase aus überwiegend Wasser zu bilden und die Phasen voneinander getrennt werden.

31. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem die Umsetzung bei 55 bis 65 °C und absoluten 18,7 bis 24,0 kPa (140 bis 180 mm Hg) durchgeführt wird, die Dampfphase, die aus der Reaktionszone gewonnen wird, kondensiert wird, um eine zweiphasige flüssige Mischung aus einer überwiegend organischen Phase von Dimethyldisulfid und einer wässrigen Phase aus überwiegend Wasser zu bilden, diese Phasen voneinander getrennt werden und die abgetrennte organische Phase destilliert wird, um so Dimethyldisulfid in getrockneter, gereinigter Form zu isolieren.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

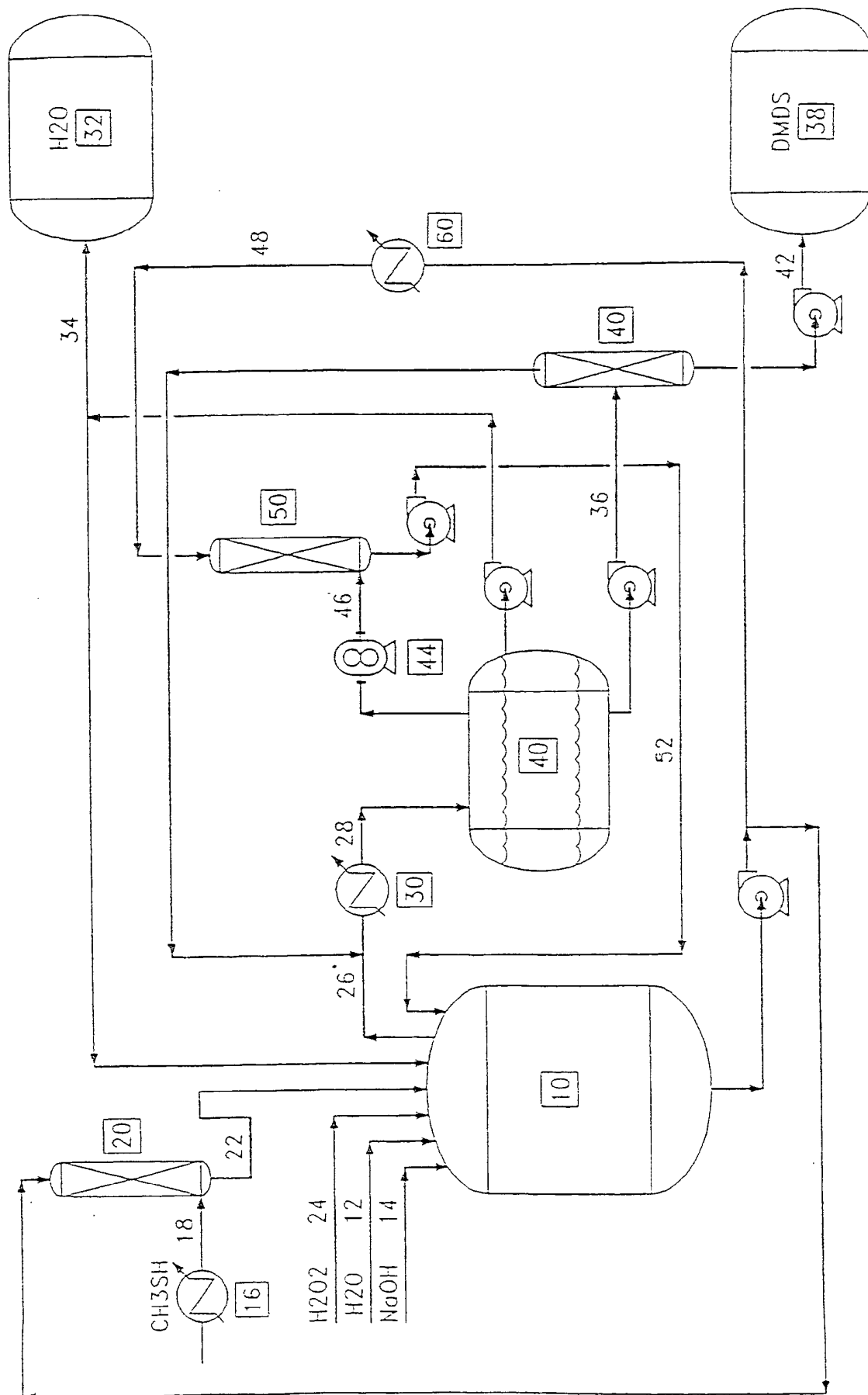


Fig. 1