

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

56 199

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.VII.1966 (P 115 565)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.X.1968

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 c 469/42

CZYTELNI.

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Jan Orłowski, Piotr Świątkowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania dwusiarczków dwualkilowych

1

Dwusiarczki dwualkilowe są półproduktami o wielostronnym zastosowaniu i mogą być wykorzystane do wytwarzania żywic, farmaceutyków, barwników, środków pomocniczych do gumy i smarów, a zwłaszcza niektórych preparatów fosforoorganicznych stosowanych jako pestycydy.

Według znanych metod dwusiarczki dwualkilowe można wytwarzać przez katalityczne utlenienie merkaptanów. Metoda ta jest jednakże bardzo uciążliwa i wymaga dużych nakładów inwestycyjnych, a więc jest racjonalna jedynie w dużej skali produkcyjnej. Wielkość zapotrzebowania na dwusiarczki nie zawsze dorównuje opłacalnej, z ekonomicznego punktu widzenia, skali produkcji.

Spośród innych sposobów syntezy dwusiarczków dwualkilowych najczęściej, choć wyłącznie w skali laboratoryjnej, stosowane są metody oparte na reakcji alkiłowania dwusiarczku sodu lub potasu w fazie ciekłej, pod ciśnieniem atmosferycznym. O wyborze czynników alkiłujących decyduje tu szybkość reakcji, która w tych warunkach jest niska i narzuca konieczność stosowania środków odznaczających się dużą reaktywnością. Dlatego, w znanych metodach stosowano z reguły jako środki alkiłujące jodki alkiłowe oraz siarczany dwualkilowe. Wysoka cena tych związków przesądza o nieużyteczności omawianych metod w skali przemysłowej.

W sposobie według wynalazku dwusiarczki

2

dwualkilowe otrzymuje się przez alkiłowanie dwusiarczków metali alkalicznych chlorkami alkiłowymi, które wprowadza się w postaci par do wodnych lub wodno-organicznych roztworów dwusiarczków metali alkalicznych. Stosowane w procesie dwusiarczki metali alkalicznych mogą być wytwarzane w tym samym reaktorze i środowisku, w którym zachodzi alkiłowanie.

Jako rozpuszczalniki organiczne, które w mieszaninie z wodą stanowią mogą środowisko reakcji syntezy dwusiarczków dwualkilowych oraz dwusiarczków metali alkalicznych stosuje się substancje mieszające się z wodą, a najlepiej substancje organiczne o charakterze polarnym, na przykład niższe alkohole alifatyczne, takie jak alkohol metylowy lub etylowy, lub sulfotlenek dwumetylu. Stosowanie takich rozpuszczalników wpływa z reguły na przyspieszenie procesu alkiłowania. Skład środowiska reakcji, to znaczy rodzaj użytego rozpuszczalnika organicznego i jego stosunek do ilości użytej wody powinien być taki, aby w środowisku tym rozpuszczały się stosowane jako substancje wyjściowe dwusiarczki metali alkalicznych i chlorki alkiłowe. Jednocześnie pożądanym jest aby w środowisku tym źle rozpuszczał się produkt reakcji — dwusiarczek dwualkilowy. Korzystnie stosuje się środowisko wodno-organiczne zawierające 30—80% wagowych wody.

Według wynalazku proces prowadzi się w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia przy

ciśnieniu atmosferycznym, stosowanego chlorku alkilowego, z reguły w temperaturze wyższej od temperatury 50°C i pod ciśnieniem wyższym od 2 atn. W czasie procesu ciśnienie utrzymuje się na założonym poziomie, regulując w sposób ciągły lub okresowy doprowadzanie do reaktora chlorku alkilowego. Najwyższe ciśnienie, pod jakim prowadzi się proces, odpowiada prężności pary nasyconej stosowanego chlorku alkilowego w temperaturze reakcji.

Otrzymany produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez odstanienie lub ekstrakcję przy użyciu dowolnego rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą, w którym dobrze rozpuszcza się produkt reakcji, na przykład benzenu, toluenu, ksylenów, dioksanu lub 1,2-dwuchloroetanu.

Z warstwy organicznej wyodrębnia się czysty produkt przez destylację lub rektyfikację, poprzedzoną ewentualnie suszeniem.

Przykład: Do autoklawu o pojemności 15 l wprowadza się 2,4 kg dziewięciowodnego siarczku sodu, 4,3 kg wody oraz 0,32 kg siarki. Całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 0,5 godziny, a następnie chłodzi się do 75°C i dodaje 2 kg alkoholu etylowego. Po zamknięciu autoklawu i uruchomieniu mieszkadła rozpoczyna się dozowanie chlorku metylu z pojemnika ciśnieniowego ogrzanego do temperatury 90°C, przy czym ciśnienie w reaktorze utrzymuje się na poziomie 18–20 atn, a temperaturę reakcji w granicach 75–85°C. Po

2 godzinach przerywa się dozowanie chlorku metylu, zawartość autoklawu studzi się do 20°C i spuszcza do rozdzielacza. Dolną warstwę zawierającą ponad 90% dwusiarczku dwumetylu, suszy się nad siarczanem sodowym, a następnie destyluje, uzyskując produkt o temperaturze wrzenia 110–114°C z wydajnością 85% w stosunku do użytego siarczku sodu. Z warstwy wodno-alkoholowej odzyskuje się alkohol przez rektyfikację.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwusiarczków dwualkilo-
wych z dwusiarczków metali alkalicznych
i chlorków alkilowych **znamienny tym**, że
chlorki alkilowe wprowadza się w postaci ga-
zowej, pod ciśnieniem wyższym od 2 atn do
roztworu dwusiarczku metalu alkalicznego w
wodzie lub w mieszaninie wody z rozpuszczal-
nikiem organicznym o charakterze polarnym,
przy czym reakcję prowadzi się w temperatu-
rze wyższej od temperatury wrzenia użytego
chlorku alkilowego mierzonej pod ciśnieniem
atmosferycznym, a wytworzony produkt wy-
dziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez od-
stanienie lub ekstrakcję i ewentualnie oczyszcza
przez destylację lub rektyfikację.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że
reakcję prowadzi się w środowisku wodnych
roztworów niższych alkoholi alifatycznych lub
sulfotlenku dwumetylu zawierających 30–80%
wagowych wody.