



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 94-01784

(22) Data de depozit: 17.02.1994

(30) Prioritate: 05.03.1993 US 08/026891;

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.2002 BOPI nr. 1/2002

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. US 94/01663 17.02.1994

(87) Publicare internațională:
Nr. WO 94/20451 15.09.1994

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5128049; 4624838; GB 2103645

(71) Solicitant: QUAKER CHEMICAL CORPORATION, WILMINGTON, DELAWARE, US;

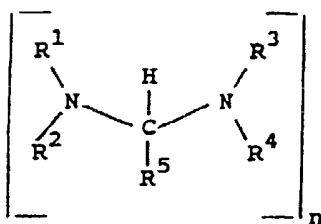
(73) Titular: QUAKER CHEMICAL CORPORATION, WILMINGTON, DELAWARE, US;

(72) Inventatori: TRAUFFER EDWARD A., GLENSIDE, PENNSYLVANIA, US; EVANS ROBERT D.,
WARMINSTER, PENNSYLVANIA, US;

(74) Mandatar: S.C. ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI;

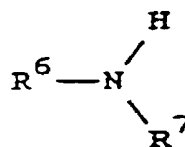
(54) **METODĂ PENTRU REGENERAREA UNOR COMPUȘI
DE TIPUL N - C - N**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la o metodă pentru regenerarea unor compuși de tipul N-C-N, dintr-un produs de purjare a sulfului, conform căreia, compusul N-C-N detașează un atom de sulf dintr-un compus sulfuros. Compusul N-C-N având structura corespunzătoare formulei generale (I):



(I)

unde n este un număr întreg de la 1 la 100, fiecare dintre R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 sunt independent aleși dintre: hidrogen, o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț, o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din azot, oxigen, sulf și halogen, se amestecă cu un compus azotic cu structura corespunzătoare formulei generale (II):



(II)

unde fiecare R^6 și R^7 sunt aleși dintre: hidrogen, o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț, o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având de la 1 la 20 atomi de carbon în lanț, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din bor, azot, oxigen, sulf și halogen și un lanț polimeric, substituit sau nesubstituit, și sărurile acestora, și un compus alcalin, alcalino-pământos și al metalelor de tranziție, pentru a forma mai întâi o soluție, o suspensie sau o dispersie. Heterocompusul reacționează cu acel compus azotic, în prezența compusului alcalin și a unui solvent, la o temperatură cuprinsă între 25 și 105°C, pH-ul soluției obținute corectându-se, eventual, de la 8 până la 13.

Revendicări: 13

RO 117319 B1



RO 117319 B1

Invenția se referă la o metodă pentru regenerarea unor compuși de tipul N-C-N, dintr-un produs de purjare a sulfului, care este dificil sau costisitor pentru a se regenera.

5 Hidrogenul sulfat și mercaptanii sunt compuși toxici, corozivi și rău mirositori. Fiecare din ei poate fi într-o varietate de medii lichide și gazoase cum ar fi gazul natural, petrolul, vaporii gazoși de la rafinării, bioxidul de carbon, hidrogen, vapori gazoși de la distilarea cărbunelui, vapori gazoși de la fabricarea fibrelor de viscoză, gudroane și asfalt, gaz din șisturi, gazele de cocserie, gazul de la sinteza amoniacului, vapori gazoși de la vulcanizarea cauciucului, gazele de la fabricile de acid sulfuric, de
10 la fabricarea terebentinei, efluentul de la morile de la fabricarea hârtiei și a pastei de hârtie, apele menajere din canalizare, apa sărată din noroiul de foraj, umpluturile din sol, vaporii gazoși de la fabricarea acidului fosforic, precum și alți vapori gazoși industriali și efluenți. Ei se mai găsesc în fază gazoasă și lichidă în procesele de spălare a hidrogenului sulfurat sau a minelor. Acești compuși sulfuroși cuprind hidrogen
15 sulfurat, alil tiol, propan tiol, benzil tiol, crotil tiol, etan tiol, tiocerzol și tiofenol.

Hidrogenul sulfurat este un contaminant sau poluant nedorit, fiind foarte toxic, coroziv și cu miros dezagreabil. Hidrogenul sulfurat și mercaptanii sunt legați de formarea ploilor acide.

20 Metodele pentru recuperarea hidrogenului sulfurat și/sau a mercaptanilor pot fi în general, clasificate ca regeneratoare sau neregeneratoare. Procedeele regeneratoare sunt în general, mai dorite, deoarece deșeurile sunt reciclate. Aceste procedee prezintă dezavantajul unor echipamente costisitoare și a unui consum mare de energie.

25 Este cunoscut faptul că diferite amine și alcoolamine, care pot fi regenerare, sunt utilizate pentru recuperarea acizilor, cum ar fi, de exemplu, hidrogenul sulfurat, din vaporii gazoși. În brevetul **US 2776870** se prezintă amine apoase și alcanolamine, care sunt utilizate pentru recuperarea acizilor din amestecurile gazoase. Hidrogenul sulfurat poate fi recuperat selectiv din vaporii gazoși conținând bioxid de carbon folosind trietanolamina sau metildietanolamina.

30 Brevetul **GB 2103645** descrie faptul că hidrogenul sulfurat și bioxidul de carbon pot fi recuperați dintr-un amestec gazos prin punerea în contact a amestecului cu un solvent cuprinzând o amină terțiară sau un absorbant fizic. Absorbanții fizici adecvați cuprind N-metilpirolidonă și sulfolan.

35 Brevetul **US 4112051** descrie un procedeu de recuperare a gazelor acide dintr-un amestec gazos folosind o amină ca solvent lichid absorbant cuprinzând o amină 50 mol în procent oprită steric și un solvent pentru amestecul de amine care este, de asemenea, un absorbant fizic pentru gazele acide. Aminele oprite steric cuprind diferiți compuși ai piperidinei. Solvenții convenabili cuprind sulfone, pirolidone și compuși piperidonici.

40 Brevetul **US 4978512** descrie o metodă de reducere a nivelului de hidrogen sulfurat și a sulfidelor organice din vapori de hidrocarburi prin punerea în contact a vaporilor cu o compoziție cuprinzând un produs de reacție al unei alcanolamine inferioare cu o aldehydă inferioară. Produsele de reacție cuprind amestecuri ale triazinilor și compuși de bisoxazolidine.

RO 117319 B1

Brevetul **US 4647397** descrie un procedeu și o compoziție pentru recuperarea hidrogenului sulfurat și a sulfidelor similare dintr-un curent gazos. Curentul gazos este pus în contact cu un nitril aromatic substituit având pe inelul aromatic, cel puțin un halogen puternic și o amină terțiară aromatică într-un solvent organic inert, cum ar fi, de exemplu, N-metil-2-pirolidonă. Soluția folosită, epuizată poate fi regenerată prin încălzirea soluției peste temperatura de descompunere a produselor reacționate, pentru separarea sulfidelor de faza lichidă a soluției adsorbante. 45 50

Brevetul **US 4775519** descrie un procedeu continuu de recuperare a componentelor acide dintr-un gaz în contracurent cu o soluție apoasă de N-metil-dietanolamină (MEA) amestecată cu imidazol sau un imidazol substituit. Gazul este desorbit din MEA și imidazol prin reducerea presiunii, producându-se aprinderea gazului. 55

Brevetul **US 4624838** descrie un procedeu pentru recuperarea gazelor acide dintr-un curent gazos prin punerea în contact a unui curent gazos cu o soluție de spălare apoasă conținând un compus hetero azotic, cuprinzând, fie cinci, fie șase inele atomice având un pKa mai mic sau egal cu 8. Compușii hetero azotici preferați cuprind compuși imidazolici și compuși piperazinic. 60

Brevetul **US 5128049** descrie o metodă de reducere a conținutului în hidrogen sulfurat din hidrocarburi lichide și din soluții apoase prin injectarea unor soluții diluate cu un agent purjat sau sulfat. Agenții purjați adecvați cuprind hexahidro-1,3,5-tri-(2-hdrohietil)-S-triazină și alți compuși. 65

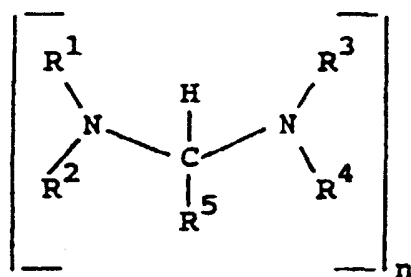
Există de mult timp necesitatea practică de a avea o metodă de regenerare a compușilor sulfuroși purjați. Regenerarea unor asemenea compuși este nu numai dorită de mediul înconjurător, dar poate reduce sau elimina necesitatea unor echipamente costisitoare. În plus, compușii purjați sunt regenerați, necesitatea de a cumpăra un înlocuitor de compus purjat fiind redusă sau eliminată. 70

Problema tehnică, pe care o rezolvă metoda, conform invenției, este transformarea heterocompușilor proveniți din reacțiile sulfului purjat, fără a fi necesar un echipament special de regenerare. Totodată, se elimină folosirea heterocompușilor costisitori, drept deșeuri. 75

Prin expresia "heterocompus" se înțelege un compus ciclic, liniar sau ramificat, în care unul sau mai mulți atomi ai structurii de bază este un element, altul decât carbon, în mod special, cel puțin azot și sulf și posibil oxigen. 80

Prin expresia "compus heterociclic" se înțelege un compus în care unul sau mai mulți atomi din structura de bază a inelului este un element, altul decât carbon, în mod special, cel puțin azot și sulf și posibil oxigen. Compusul heterociclic poate avea substituenți lineari, ramificați sau ciclici. 85

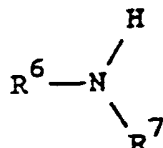
Un aspect al invenției se referă la o metodă de regenerare a unui compus N-C-N dintr-un produs al reacției sulfului purjat, în care compusul N-C-N înlătură un atom de sulf din compusul sulfuros. Compusul N-C-N este reprezentat prin următoarea formulă (I): 90



(I)

RO 117319 B1

95 în care: n este un număr întreg de la 1 la 100. Fiecare din R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 sunt independent selectați dintr-un grup constând din (i) hidrogen, (ii) hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având în catenă de la 1 la 20 atomi de carbon, (iii) hidrocarbură saturată sau nesaturată, substituită sau nesubstituită, liniară, ramificată sau ciclică, având în catenă, de la 1 la 20 atomi de carbon, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din azot, oxigen, sulf și halogen, (iv) un polimer cu catenă substituită sau nesubstituită, (v) o legătură directă dintre R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 . Produsul cuprinde un heterocompus având sulf, carbon și atomi de azot în structura de bază. În conformitate cu metoda, produsul este amestecat cu: (a) un compus azotat reprezentat prin formula (II):



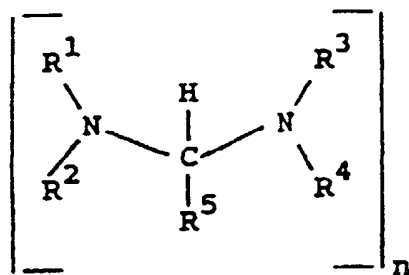
(II)

110 în care: fiecare R^6 și R^7 sunt aleși independent dintr-o grupare constând din (i) hidrogen, (ii) hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având în catenă, de la 1 la 20 atomi de carbon, (iii) hidrocarbură saturată sau nesaturată, substituită sau nesubstituită, liniară, ramificată sau ciclică, având în catenă, de la 1 la 20 atomi de carbon, conținând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din azot, oxigen, sulf și halogen, (iv) un polimer cu catenă substituită sau nesubstituită, și săruri ale acestora, și (a) un compus alcalin (o bază) aleasă din grupul constând dintr-un compus alcalin, compusul unui metal alcalino-pământos sau al unui metal de tranziție, pentru a forma o soluție, o suspensie sau o dispersie. Heterocompusul sub formă de soluție reacționează cu un compus azotat în prezența unui compus alcalin. Prin această metodă, atomul de sulf din heterocompus este înlocuit printr-un atom de azot al compusului azotat. Eventual, pH-ul soluției este ajustat, de la 8 la 13.

120 Într-o variantă a metodei, conform invenției, produsul cuprinde un heterocompus și o amină. Nu se mai adaugă compusul azotat, atomul de sulf al heterocompusului fiind înlocuit prin atomul de azot al compusului aminic.

125 Într-o altă formă de prezentare a metodei, conform invenției, produsul cuprinde, atât heterocompusul, cât și complexul aminic. Se adaugă compusul azotat și atomul de sulf al heterocompusului este înlocuit printr-un atom de azot al altui compus azotat sau din complexul aminic.

130 În metoda, conform invenției, se poate folosi pentru regenerarea unui compus N-C-N dintr-un produs al reacției sulfului purjat, în care compusul N-C-N înlocuiește un atom de sulf dintr-un compus sulfuros. Compusul N-C-N este reprezentat prin formula (I):



(I)

RO 117319 B1

În care: n este un număr întreg cuprins, între 1 și 100, de preferință, de la 1 la 20.

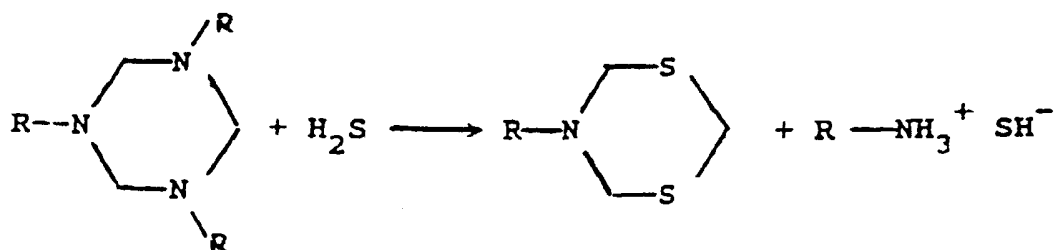
Fiecare din R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 este ales independent dintr-un grup constând din: (i) hidrogen, (ii) hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având în catenă, de la 1 la 20 atomi de carbon, (iii) hidrocarbură saturată sau nesaturată, substituită sau nesubstituită, liniară, ramificată sau ciclică, având în catenă, de la 1 la 20 atomi de carbon, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din azot, oxigen, sulf și halogen, (iv) un polimer cu catenă substituită sau nesubstituită, (v) o legătură directă între oricare dintre R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 . De preferință, R^1 este legat de R^3 pentru a forma un inel heterociclic.

Exemple de compuși N-C-N care pot fi regenerați prin metoda, conform invenției, includ variate triazine, cum sunt, de exemplu, 1,3,5-tri-(2-hidroxietyl) hexahidro-S-triazină, și trimetiltriazina, *bis*-oxazolidinele, cum ar fi, N, N'-metilen-*bis*-oxazolidina, piperidinele, piperazinele, imidazoli, diazotianii, aminele, cum ar fi, metil-dietanolamina, *bis*(dibutilamino)metanul și *bis*(di-2-hidroxiethylamino)metanul, *bis*(morfolino)-metanul și 1,3,6,8-triciclotetraaza(4,4,1,13,8)dodecanul.

Produsul cuprinde un heterocompus format ca rezultat al reacției sulfului purjat. Heterocompusul cuprinde atomi de carbon și de azot, și opțional, poate avea în structura sa și heteroatomi ca oxigen sau alți heteroatomi. Exemple de heterocompuși care pot fi transformați prin metoda, conform invenției, cuprind ditiazinele și tiazolidinele.

În plus, reacția sulfului purjat poate duce la un produs, sub forma unei amine complexe, cum ar fi, o sare aminică cu hidrogen sulfurat sau mercaptan. Exemple de săruri aminice cuprinde pe cele cu formula generală $R-NH_3^{+SH^-}$, unde R este o grupare alcanol, cum ar fi, $HOCH_2NH_3SH$. Complexul aminic poate fi separat de heterocompus anterior reacției de regenerare sau poate fi cuprins în regenerare. Dacă este inclus, complexul aminic este o sursă de azot atomic pentru înlocuirea atomului de sulf din heterocompus. Prin includerea parțială sau totală a complexului aminic în reacția de regenerare, costul pentru separarea heterocompusului de complexul aminic, înainte de regenerare este redus sau eliminat. De asemenea, cantitatea de compus azotic adăugată la heterocompus pentru conducerea reacției de regenerare poate fi redusă sau eliminată.

Reacția sulfului purjat are loc conform ecuației reacției chimice (III), în care o triazină reacționează cu hidrogenul sulfurat rezultând o ditiazină și un complex aminic primar.

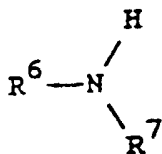


(III)

RO 117319 B1

Compusul azotat este reprezentat prin formula (II):

185



(II)

190

195

unde, fiecare din R^6 și R^7 sunt aleși independent dintre (i) hidrogen, (ii) hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având în catenă, de la 1 la 20 atomi de carbon, (iii) hidrocarbură saturată sau nesaturată, substituită sau nesubstituită, liniară, ramificată sau ciclică, având în catenă, de la 1 la 20 atomi de carbon, cuprinzând un heteroatom ales dintre azot, oxigen, sulf și halogeni, (iv) un polimer substituit sau nesubstituit și sărurile acestora. Exemple de astfel de compuși azotați cuprind, amoniacul, etanolamina, dietanolamina, metilamina, ciclohexilamina, etilendiamina, morfolina și tiomorfolina.

200

În metoda, conform invenției, se utilizează 0,25 până la 4 echivalenți molari de compus azotoc și/sau complex aminic, pentru fiecare echivalent de heteroatom. Preferabil, se utilizează 0,5 la 2 echivalenți, în special, 0,75 la 1,5 echivalenți molari din compusul azotic și/sau complexul aminic poate fi utilizat pentru fiecare echivalent al heterocompusului.

205

210

Reacția prin care atomul de sulf al heterocompusului este înlocuit cu un atom de azot are loc în prezența unui compus alcalin (bazic), ales dintre metale alcaline, metale alcalino-pământoase și compuși ai metalelor de tranziție. Exemple de compuși alcalini folosiți în metoda, conform invenției, cuprind hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu, hidroxid de calciu, oxid de calciu, oxid de magneziu, carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu și carbonat de calciu. Compusul alcalin are un pH mai mare decât pH-ul produsului și în cazul în care compusul azotic este amestecat cu produsul, este mai mare decât amestecul dintre produs și compusul azotic.

215

Se amestecă 0,5 până la 8 echivalenți de compus alcalin cu un echivalent al heterocompusului. De preferință, circa 0,5 echivalenți până la 4 echivalenți din compusul alcalin sunt utilizați la un echivalent al heterocompusului, și, în special, 1 până la 2 echivalenți de compus alcalin. În general, dacă se folosește o cantitate mai mică de compus alcalin, în soluție poate rămâne o anumită cantitate de compus neregenerat. În schimb, un compus alcalin nu poate afecta reacția de regenerare, cu excepția cazului în care este necesară adițional, neutralizarea.

220

225

Dacă compusul alcalin este NaOH atomii de sulf detașați din structura heterocompusului cu atomii de sodiu din hidroxidul de sodiu, formează compuși sodici, cum ar fi, sulfura de sodiu și/sau hidrosulfura de sodiu. Compusul sau compușii de sodiu pot fi separați din compusul purjat regenerat, dacă este dorit, printr-o metodă cunoscută cum ar fi, de exemplu, prin extracția cu solvent a compusului N-C-N, folosind ca solvent clorura de metilen sau prin distilare. Uneori, compusul sodic nu necesită a fi separat de compusul regenerat de sulf purjat, dar poate fi inclus, cu compusul N-C-N, purjat, reciclat în procesul purjării.

Reacția de înlocuire a atomului de sulf al heterocompusului, cu un atom de azot se desfășoară în prezența unui solvent. Solvenții pot fi utilizați pentru a corecta

RO 117319 B1

viscozitatea sau pentru a ușura amestecarea reactanților. Solvenții adecvați sunt apa, metanolul, etanolul și etilen glicolul, precum și alți solvenți polari, în care heterocompusul și compusul N-C-N sunt suficient de solubili. 230

Solvenții sunt în general, în proporție de maximum 90%. De preferință, procentul de solvent este cuprins, între 25 și 75% în greutate, de preferință, între 40 și 60% în greutate. De obicei, solventul este amestecat cu produsul și cu compusul azotic, înainte de adăugarea compusului alcalin, cu toate că metoda amestecării poate varia, depinzând de componenții selectați. 235

Heterocompusul este amestecat cu compusul azotic și cu compusul alcalin, pentru a forma o soluție, o dispersie sau o suspensie. Într-o altă variantă a metodei, produsul cuprinde, de asemenea, complexul aminic. Astfel, produsul cuprinzând heterocompusul și complexul aminic se amestecă cu compusul alcalin pentru a forma soluția. Complexul aminic furnizează atomi de azot, care înlocuiesc atomii de sulf ai heterocompusului. 240

Într-o altă variantă a metodei, produsul care cuprinde heterocompusul alcalin și complexul aminic, este amestecat cu compusul alcalin și cu compusul azotic. Singur, sau împreună, complexul aminic și compusul azotic furnizează atomii de azot pentru înlocuirea atomului de sulf al heterocompusului. 245

Produsul și compusul azotic pot fi amestecați înainte de amestecarea cu compusul alcalin sau toate componentele pot fi amestecate pentru a forma o soluție. Componenții pot fi amestecați într-un vas de reacție tipic pentru metoda discontinuă sau prin injectare într-un sistem cu recirculare. 250

De preferință, înlocuirea atomului de sulf al heterocompusului cu un atom de azot, al compusului azotic sau al complexului aminic se realizează, la o temperatură cuprinsă, între 25 și 105°C. Se consideră că o dată cu creșterea temperaturii poate crește și randamentul reacției.

În metoda, conform invenției, pH-ul soluției rezultate este corectat, de la 8 la 13 și, de preferință, de la 9 la 11. pH-ul soluției poate fi reglat sau corectat prin adăugarea unui acid mineral, cum ar fi, de exemplu, acidul clorhidric, acidul sulfuric, acidul fosforic sau acidul azotic. Acidul mineral este adăugat pentru a neutraliza compusul alcalin în exces și a scădea pH-ul soluției, pentru a facilita regenerarea compusului N-C-N și a reduce probabilitatea formării unor subproduse nedorite. Dacă compusul reacționează, cu 90... 100% părți în greutate hidrogen sulfurat pur, și anume, nu mai este necesar să se adauge acidul pentru ajustarea pH-ului, acesta fiind suficient de mic. 260

Metoda, conform invenției, prezintă avantajul că prin regenerarea compușilor cu sulf se asigură recircularea deșeurilor, micșorându-se sau eliminându-se acumularea și deversarea substanțelor chimice uzate în mediul înconjurător. 265

Metoda, conform invenției, evidențiază că acei compuși N-C-N pot fi regenerați din produsul rezultat din reacția sulfului purjat, în care compusul N-C-N detașează un atom de sulf dintr-un compus pe bază de sulf, cum ar fi hidrogenul sulfurat sau mercaptanul, în conformitate cu metoda prezentată. Heterocompusul din reacția sulfului purjat poate fi separat din alte produse ale reacției de regenerare. Alternativ, produsul poate cuprinde ambele, un heterocompus și un complex aminic, din care atomii de azot sunt obținuți prin transformarea heterocompusului la compusul inițial al sulfului purjat, prin metoda conform invenției. Pe de altă parte un compus și un 270

275 complex aminic poate să reacționeze cu un compus azotat pentru a transforma heterocompusul inițial de sulf purjat. Regenerarea compusului purjat este favorizată de ajustarea pH-ului amestecului de reacție.

Se dau, în continuare, 5 exemple de realizare a metodei, conform invenției.

Exemplul 1. 70g dintr-o soluție având 7,3% părți în greutate de 1,3,5-tri(2-
280 hidroxietyl) hexahidro-S-triazină ("compus triazinic"), compus de sulf purjat, reacțio-
nează cu 99,5% în greutate hidrogen sulfurat (206 mmol hidrogen sulfurat purjat),
până la reacționarea completă a acestuia. Încheierea reacției este verificată prin 13
C RMN. 10 ml dintr-o soluție apoasă de hidroxid de sodiu 6N se adaugă la produsul
285 reacției sulfului purjat și amestecul de reacție rezultat este încălzit, la o temperatură
de 70°C, timp de 1h. Nu este necesar un acid de neutralizare a amestecului,
deoarece 99,5% în greutate din hidrogenul sulfurat este utilizat în reacția sulfului
purjat. După 1h, regenerarea compusului triazinic este confirmată prin 13 C RMN.
Compusul triazinic regenerat reacționează din nou cu 99,5% în greutate hidrogen sul-
290 furat, până la reacționare completă. Reacția compului triazinic regenerat cu hidrogenul
sulfurat urmată de regenerarea compusului triazinic este repetată de 10 ori. Nu s-a
observat diminuarea eficienței sulfului purjat din compusul triazinic.

Exemplul 2. 10 g dintr-o soluție 25% în greutate de 1,3,6,8-triclotetraaza
(4,4,1,1,3,8)dodecan reacționează complet cu 99,5% în greutate hidrogen sulfurat,
așa cum este descris la exemplul 1. Produsul care rezultă este un reziduu gen
295 cauciuc care colmatează echipamentul de spălare. Produsul descris nu indică
nereacționarea compusului tetraază. Produsul reacționează apoi cu 10 ml dintr-o
soluție de hidroxid de sodiu 6N, la o temperatura de 80°C, timp de 2 h. După 30 min
amestecul care a reacționat este returnat la compusul de sulf purjat nereacționat. Nu
este necesar să se adauge un acid pentru neutralizare, deoarece 99,5% în greutate
300 hidrogen sulfurat este utilizat în reacția sulfului purjat. Prin analiza cu 13C RMN a
produsului de reacție se constată o regenerare completă a compusului 1,3,6,8-
triclotetraaza(4,4,1,1,3,8)dodecan cu sulf purjat.

Exemplul 3. 10 g dintr-o soluție 43% în greutate dintr-un compus de triazăină,
în mediu apos, ca la exemplul 1, reacționează cu 2000 ppm hidrogen sulfurat în
305 metanol. După reacționarea completă se separă ditiagina rezultată de sarea de
etanolamină-hidrosulfit. Ditiagina reacționează cu un exces de 10 mol soluție apoasă
de hidroxid de sodiu 6N, la o temperatură de 80°C, timp de 2h. Analizele cu 13 C
RMN a produsului rezultat pun în evidență formarea 1,3,5-tri(2-hidroxietyl)hexahidroxi-
S-tiazinai și a 10% în greutate dintr-un compus conținând sulf. Se separă sarea de
310 etanolamină-hidrosulfit prin reacția acesteia cu un exces de hidroxid de sodiu, la o
temperatură de 80°C, timp de 2h. Prin analiza produsului rezultat se constată că s-a
obținut etanolamină necomplexată. Nu este necesară o neutralizare acidă, deoarece
se utilizează 99,5% în greutate hidrogen sulfurat în reacția sulfului purjat.

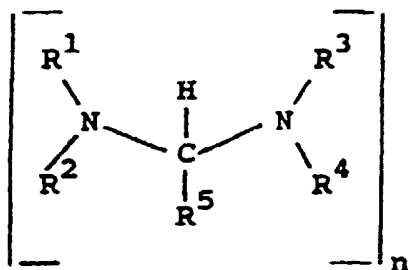
Exemplul 4. 10 g dintr-o soluție apoasă a compusului triazinic 43% în greu-
315 tate, ca la exemplul 1, reacționează cu 99,5% în greutate hidrogen sulfurat, până la
reacționare completă. Rezultă 5,6-dihidro-5-(2-hidroxietyl)-4H-1,3,5-ditiazăină, care este
izolată și care apoi reacționează cu 3 echivalenți molari dintr-o soluție apoasă de
hidroxid de sodiu 6N, în exces de etanolamină, la o temperatură de 70°C. Nu este
necesară o neutralizare acidă, deoarece se utilizează 99,5% în greutate hidrogen
320 sulfurat în reacția sulfului purjat. Produsul reacției constă în 1,3,5-tri(2-hidroxietyl)
hexahidro-S-triazină, care este compusul inițial de sulf purjat.

RO 117319 B1

Exemplul 5. 10 g dintr-o soluție apoasă a compusului triazinic 43% în greutate, ca la exemplul 1, reacționează cu 99,5% în greutate hidrogen sulfurat pentru a forma 5,6-dihidro-5-(2-hidroxietyl)-4H-1,3,5-ditiazină și etanolamină hidrosulfid. Acest amestec reacționează cu 3 echivalenți molari de hidroxid de sodiu, la o temperatură de 70°C, timp de 30 min. Prin analiza 13 C RMN se constată că amestecul este complet convertit la 1,3,5-tri(2-hidroxietyl)hexahidro-S-triazină. Compusul triazinic se introduce într-un balon de sticlă peste care se adaugă 2000 ppm hidrogen sulfurat în metan. Compusul triazinic regenerat nu reacționează cu hidrogenul sulfurat, fapt evidențiat prin lipsa completă a hidrogenului sulfurat absorbit. La amestecul de reacție se adaugă apoi un echivalent de acid clorhidric și amestecul se omogenizează, timp de 10 min, la temperatura camerei. La amestecul obținut se adaugă acid și este apoi analizat prin 13 C RMN, care confirmă faptul că amestecul conține compusul triazinic regenerat. Amestecul corectat cu acid este din nou introdus într-un balon de sticlă peste care se barbotează 2000 ppm hidrogen sulfurat în metan. Se constată că triazina regenerată corectată cu acid reacționează cu hidrogenul sulfurat.

Revedicări

1. Metodă pentru regenerarea unor compuși de tipul N-C-N din produsul de reacție rezultat la îndepărtarea compușilor cu sulf, prin detașarea unui atom de sulf dintr-un compus sulfuros folosind compusul N-C-N, cu formula (I):



(I)

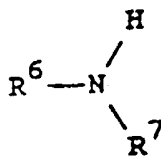
unde: n este un număr întreg, de la 1 la 100, fiecare dintre R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 sunt independent aleși dintr-un grup constând din:

- (i) hidrogen,
 - (ii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț,
 - (iii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită saturată sau nesaturată, liniară ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din azot, oxigen, sulf și halogen.
 - (iv) un lanț sau catenă polimerică substituită sau nesubstituită, și
 - (v) o legătură directă la oricare dintre diferiții R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5
- produsul de reacție cuprinzând un heterocompus având atomi de sulf, carbon și azot în structura sa, **caracterizată prin aceea că** ea cuprinde următoarele faze:
- a) amestecarea heterocompusului conținând atomi de sulf, carbon și azot în structura sa cu:

RO 117319 B1

[1] un compus azotic reprezentat prin formula (II):

370



(II)

375

unde: fiecare dintre R^6 și R^7 sunt aleși independent dintr-o grupă constând din:

(i) hidrogen,

(ii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț,

380

(iii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din bor, azot, oxigen, sulf și halogen, și

(iv) un lanț polimeric substituit sau nesubstituit,

385

și sărurile acestora, și

[2] un compus alcalin ales dintr-un grup constând din compuși metalo-alcalini, un compus metalic alcalino-pământos și un compus de metale tranzitionale, pentru a forma mai întâi o soluție, o suspensie sau o dispersie.

390

b) reacția heterocompusului cu acel compus azotic, în prezența compusului alcalin, astfel un atom de sulf al heterocompusului să fie înlocuit printr-un atom de azot al compusului azotic, reacția desfășurându-se, la o temperatură cuprinsă, între 25 și 105°C, în prezența unui solvent, și

c) dacă este necesar, ajustarea pH-ului soluției obținute, de la 8 până la 13, prin adăugarea unui acid mineral.

395

2. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, în compusul N-C-N, R^1 este legat de R^3 pentru a forma un inel heterociclic.

3. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, compusul N-C-N este ales dintr-un grup constând dintr-o triazină, bis-oxazolidină, piperidină, piperazină, imidazol, amină și diazotian.

400

4. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, heterocompusul are atomul de sulf localizat în poziția β a atomului de azot.

5. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, heterocompusul este ales dintr-un grup constând dintr-o ditiazină și o tiazolină.

405

6. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, compusul azotic este ales dintr-un grup constând din amoniac, dietanolamină, metilamină, ciclohexilamină, etilendiamină, morfolină și tiomorfolină.

7. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, produsul de reacție cuprinde o amină complexă sau o sare a unei amine.

410

8. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, compusul alcalin este selecționat dintr-un grup constând din hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu, hidroxid de calciu, oxid de magneziu, carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, carbonat de calciu.

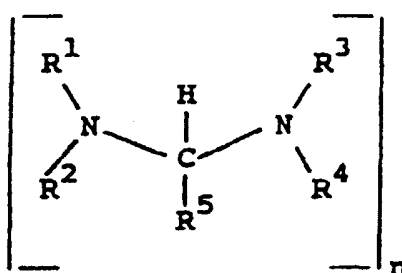
RO 117319 B1

9. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, solventul este ales dintr-un grup constând din apă, metanol, etanol și etilenglicol.

10. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, 0,5 echivalenți până la 8 echivalenți din compusul alcalin sunt amestecați cu un echivalent din heterocompus. 415

11. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, acidul mineral este ales dintr-un grup constând din acid clorhidric, acid sulfuric, acid fosforic și acid azotic. 420

12. Metodă pentru regenerarea unor compuși de tipul N-C-N din produsul de reacție rezultat la îndepărtarea compușilor cu sulf, prin detașarea unui atom de sulf dintr-un compus sulfuros folosind compusul N-C-N, cu formula (I):



(I)

unde: n este un număr întreg, de la 1 la 100, fiecare dintre R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 sunt independent aleși dintr-un grup constând din: 435

(i) hidrogen;

(ii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț,

(iii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din azot, oxigen, sulf și halogen, 440

(iv) un lanț sau o catenă polimerică substituită sau nesubstituită, și

(v) o legătură directă la oricare dintre diferiții R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 , **caracterizată prin aceea că** produsul de reacție cuprinde un heterocompus având atomi de sulf, carbon și azot în structura sa, și un complex aminic și este constituită din următoarele faze: 445

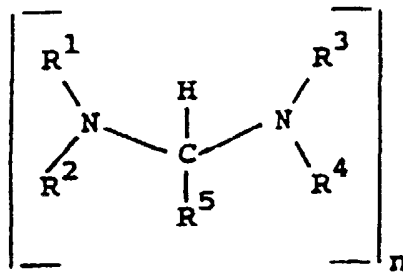
a) amestecarea produsului cu un compus alcalin ales dintr-un grup constând dintr-un compus de metal alcalin, un compus de metal alcalino-pământos, și un compus al unui metal tranzitional, pentru a forma o soluție, o suspensie sau o dispersie, 450

b) reacția heterocompusului cu amina complexă, în prezența complexului alcalin, astfel un atom de sulf al heterocompusului să fie înlocuit printr-un atom de azot al complexului aminic, și

c) dacă este necesar, ajustarea pH-ului soluției obținute, de la 8 până la 13.

13. Metodă pentru regenerarea unor compuși de tipul N-C-N din produsul de reacție rezultat la îndepărtarea compușilor cu sulf, prin detașarea unui atom de sulf dintr-un compus sulfuros folosind compusul N-C-N, cu formula (I): 455

460



465

(I)

unde: n este un număr întreg, de la 1 la 100, fiecare dintre R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 sunt independent aleși dintr-un grup constând din:

470

(i) hidrogen,

(ii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț,

(iii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită saturată sau nesaturată, liniară ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din azot, oxigen, sulf și halogen,

475

(iv) un lanț sau catenă polimerică substituită sau nesubstituită, și

(v) o legătură directă între oricare dintre diferiții R^1 , R^2 , R^3 , R^4 și R^5 ,

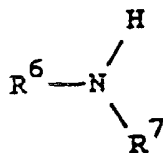
caracterizată prin aceea că produsul de reacție cuprinde un heterocompus având atomi de sulf, carbon și azot în structura sa, și un complex aminic și este constituită din următoarele faze:

480

a) amestecarea produsului cu:

(1) un compus azotic reprezentat prin formula (II):

485



(II)

unde, fiecare dintre R^6 și R^7 sunt aleși independent dintr-o grupă constând din:

490

(i) hidrogen,

(ii) o hidrocarbură substituită sau nesubstituită, saturată sau nesaturată, liniară, ramificată sau ciclică, având, de la 1 la 20 de atomi de carbon în lanț, cuprinzând cel puțin un heteroatom ales dintr-un grup constând din bor, azot, oxigen, sulf și halogen, și

495

(iv) un lanț polimeric substituit sau nesubstituit,

și sărurile acestora, și

(2) un compus alcalin ales dintr-un grup constând din compusul unui metal alcalin, un compus al unui metal alcalino-pământos și compusul unui metal tranzitional, pentru a forma mai întâi o soluție, o suspensie sau o dispersie,

500

RO 117319 B1

b) reacția heterocompusului cu cel puțin una din aminele complexe și cu compusul azotic, în prezența compusului alcalin, astfel un atom de sulf al heterocompusului să fie înlocuit printr-un atom de azot din amina complexă și compusul azotic, și

c) dacă este necesar, ajustarea pH-ului soluției obținute, de la 8 până la 13.

505

Președintele comisiei de examinare: **ing. Florea Stela**

Examinator: **ing. Bondar Elena**

