

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

60268

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.X.1966 (P 117 060)

Pierwszeństwo: 26.X.1965 Francja

Opublikowano: 10.VII.1970

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 c, 151/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Janina Ourgaud, Bernard Audoure

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

Sposób wytwarzania merkaptotrójtymetylenu

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania merkaptotrójtymetylenu zwanego również merkaptotrójtioformaldehydem o wzorze $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$, w stanie czystym, pozbawionego innych merkaptopolitiometylenów, mających liczbę grup CH_2 różną od 3 lub inne ich rozmieszczenie.

Znany jest sposób otrzymywania merkaptopolitiometylenów o wzorze ogólnym $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$, w którym n jest liczbą całkowitą zawartą w granicach 1—20, zwanych także merkaptopolitiioformaldehydami, przez reakcję siarkowodoru z formaldehydem, lecz otrzymywane produkty nie odpowiadają jednej wartości liczby n , a zawsze stanowią mieszaninę kilku homologów o różnych liczbach n zawartych między 1 i 20. Poza tym trudno jest 10 otrzymać te związki całkowicie pozbawione tlenu. Mając na uwadze użyteczność merkaptopolitiometylenów jako związków służących do otrzymywania różnych związków organicznych siarki, a zwłaszcza żywiec jest pożądane w pewnych przypadkach 15 używanie związku, który posiadałby liczbę grup CH_2S dokładnie określoną, a zwłaszcza używanie związku trójtio w stanie czystym.

Dotychczas wyżej wymienione produkty otrzymywano przez działanie siarkowodoru na roztwór wodny formaldehydu w różnych temperaturach, przeważnie w zakresie $0^\circ\text{--}100^\circ\text{C}$. Zależnie od temperatury, wartości pH środowiska i czasu trwania reakcji otrzymywano produkty rozpuszczalne w wodzie, substancje woskowate lub stałe (warun-

2 ki procesu podane są np. we francuskich opisach patentowych nr nr 767899 i 1330819, w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1991765 i w brytyjskim opisie patentowym nr 298390).

W procesie otrzymywania merkaptopolitiometylenów znanymi metodami powstawały często stałe związki cykliczne (trójtian). Produkty ciekłe można było otrzymać dotychczas przez użycie ciekłego siarkowodoru w nadmiarze, co wymagało prowadzenia procesu pod zwiększonym ciśnieniem, a otrzymane produkty miały skład chemiczny niejednorodny i zawierały metanoditiol (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3056841). Ciekłe merkaptopolitiometyleny odpowiadające wzorowi $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$, w którym n ma wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez nasycenie siarkowodorem produktów woskowych otrzymanych znanymi metodami w temperaturze $70\text{--}90^\circ\text{C}$ według francuskiego opisu patentowego nr 1362500. Natomiast żaden z tych procesów nie pozwala na otrzymanie związku trójtio, któremu nie towarzyszą jego homologi albo inne związki siarki.

Cechą charakterystyczną wszystkich znanych procesów, z wyjątkiem tego, gdzie stosuje się ciśnienie, przy użyciu ciekłego siarkowodoru, jest to, że przynajmniej w fazie wyjściowej środowisko reakcyjne zawiera nadmiar formaldehydu w stosunku do siarkowodoru, to znaczy dużo więcej niż 1 mol HCHO na 1 mol H_2S . We wszystkich tych

procesach wychodzi się z roztworu formaldehydu na ogół 37—40%-owego (wagowo) do którego wprowadza się siarkowodor, przy czym stosunek H_2S względem $HCHO$ zmienia się w czasie przebiegającego procesu od zera do wartości, która w końcu może przewyższyć 1, ale w ciągu większej części trwania procesu wartość ta pozostaje niższa od 1.

Sposób według wynalazku opiera się na stwierdzeniu, że stosunek stężeń siarkowodoru i formaldehydu w środowisku wpływa w dużej mierze na skład chemiczny i jakość wytworzonych związków. Czysty merkaptotrójtiometylen otrzymuje się pod ciśnieniem atmosferycznym, uważając aby roztwór reakcyjny nie zawierał więcej niż 1 mol $HCHO$ na 1 mol H_2S w czasie trwania reakcji.

Sposób według wynalazku polega więc na wprowadzeniu formaldehydu do wodnego roztworu siarkowodoru zawierającego co najmniej 1 mol H_2S na 1 mol wprowadzanego formaldehydu, utrzymując przez cały czas trwania reakcji wartość $pH = 1-6,8$ i temperaturę w granicach $0-60^\circ C$.

W sposobie według wynalazku stosunek moli H_2S do $HCHO$ może się zmieniać dowolnie, to znaczy od wartości 1 do bardzo wysokich wartości, nawet nieskończonych. W praktyce korzystnie stosuje się stosunki w granicach $1:1-4:1$, najkorzystniej $1,2:1-1,5:1$.

Drugim ważnym warunkiem otrzymania czystego związku $HS(CH_2S)_3H$ jest utrzymanie odpowiedniej temperatury, a mianowicie $0-60^\circ C$, korzystnie $10^\circ-50^\circ C$. W tych granicach temperatur, przy stosunku $H_2S:HCHO$ podanym wyżej otrzymuje się produkt w stanie ciekłym, natomiast w temperaturze powyżej $60^\circ C$ otrzymuje się obok produktu ciekłego mniejsze lub większe ilości substancji stałej albo woskowatej o różnym składzie chemicznym, które obniżają wydajność pożądanego związku trójtio.

W sposobie według wynalazku dużą rolę odgrywa wartość pH środowiska reakcyjnego. Środowisko kwaśne przyspiesza reakcję, dlatego też korzystnie jest prowadzić reakcję przy wartości pH stosunkowo niskiej, jednak nie może być ona zbyt niska, gdyż prowadzi to do powstawania produktów stałych, które nie odpowiadają swym składem chemicznym związkowi trójtio. Wartość pH roztworu powinna wynosić $1-6,8$ korzystnie $1,2-3,8$.

Przebieg procesu według wynalazku polega na przygotowaniu najpierw roztworu wodnego nasyconego siarkowodorem pod ciśnieniem atmosferycznym albo ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, potem na stopniowym dodawaniu przy jednoczesnym mieszaniu roztworu formaldehydu. Jednocześnie do roztworu doprowadza się strumień siarkowodoru, aby przez cały czas przebiegu procesu stężenie substratów wynosiło co najmniej 1 mol siarkowodoru na 1 mol formaldehydu.

Szybkość reakcji, a zatem czas potrzebny do całkowitej konwersji formaldehydu do związku trójtio zależy od temperatury i wynosi $4-24$ godzin. Pod koniec procesu ciekłą dolną warstwę roztworu oddziela się przez dekantację i zatęża w temperaturze nie przekraczającej $100^\circ C$. Otrzymana ciecz jest praktycznie czystym $HS(CH_2S)_3H$.

Ciekłą dolną warstwę można również odprowadzać sposobem ciągłym tak że cały proces można prowadzić sposobem ciągłym.

Nowy związek, otrzymany sposobem według wynalazku dotychczas nigdy nie otrzymany w stanie czystym, ani nie opisany posiada następujące cechy charakterystyczne:

Gęstość w temperaturze $20^\circ C$	1,34
Ciepota parowania	172
Współczynnik załamania światła	1,6611
Zawartość siarki ($20^\circ C$)	74% wagowych
Temperatura krzepnięcia	$-20^\circ C$
Temperatura wrzenia	$77^\circ C/0,35$ mm Hg

Produkt ten jest trwały w temperaturze otoczenia, nie zmienia się w czasie magazynowania i pozostaje zupełnie przezroczysty. Natomiast ogrzany, a zwłaszcza destylowany pod ciśnieniem atmosferycznym bez zachowania ostrożności zmienia się ulegając rozkładowi i homopolimeryzacji.

Merkaptotrójtiometylen tak otrzymany jest nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w większości rozpuszczalników, zwłaszcza w eterze, benzynie, czterochlorku węgla i w alkoholu.

Tak więc produkt otrzymany sposobem według wynalazku wyróżnia się bardzo wyraźnie właściwościami w porównaniu ze wszystkimi politioformaldehydami albo merkaptotrójtiometylenami dotychczas opisanymi.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu. We wszystkich przykładach proces prowadzi się w sposób wyżej opisany. Do reakcji używa się kolby o pojemności 2 l, zaopatrzonej w mieszadło, rurkę doprowadzającą gazowy siarkowodor, lejek do wprowadzania 37%-owego roztworu wodnego formaldehydu oraz w termometr. Kolbę umieszcza się w termostacie. Najpierw do kolby wprowadza się wodę utrzymując ją w stałej temperaturze i nasyca się ją siarkowodorem. Po nasyceniu dodaje się stopniowo roztwór wodny formaldehydu. Stałą temperaturę utrzymuje się w ciągu całego przebiegu procesu. Roztwór miesza się, stale przepuszczając H_2S w czasie dodawania formaldehydu.

Sposób postępowania jest taki sam dla wszystkich przykładów dlatego też podano w nich tylko użyte proporcje składników reakcji, wartość pH i temperatury.

Przykład I. 1,5 l wody ogrzewa się do temperatury $30^\circ C$ i nasyca 0,129 mola H_2S . Dodaje się 0,099 mola $HCHO$ w postaci 37%-owego roztworu wodnego co w przybliżeniu odpowiada $3/4$ ilości H_2S . Wartość pH środowiska utrzymuje się w granicach $3,7-3,9$. H_2S przepuszcza się z prędkością 50 l/godz. Próbkę pobierane w czasie przebiegu procesu wykazują, że 50% formaldehydu przereagowuje po 1 i $3/4$ godziny, 75% po 4 godzinach i 80% po 5 godzinach. Otrzymany oleisty produkt posiada cechy charakterystyczne wyżej podane.

Przykład II. Temperatura $10^\circ C$. Ilość H_2S rozpuszczonego w wodzie wynosi 7,5 mola, wprowadzonego formaldehydu 5,7 mola. Wartość pH środowiska $3,7-3,9$. Oznaczenia analityczne wykazały, że 25% formaldehydu przereagowało po 4 godzinach i 30% po 6 godzinach. Otrzymany olej posiada te same właściwości jak poprzednio.

Przykład III. Temperatura 50°C. Ilość rozpuszczonego H_2S wynosi 0,081 mola, a dodanego formaldehydu 0,061 mola. Wartość $pH = 3,7-3,9$. Oznaczenia analityczne wykazały, że 50% formaldehydu przereagowało po 30 minutach, 75% po 1 godzinie, 90% po 2 godzinach, a 98% po 5 godzinach. Zdekantowany olej posiada te same właściwości jak podano poprzednio.

Przykład IV. Temperatura 30°C. Ilość rozpuszczonego H_2S wynosi 0,129 mola, a wprowadzonego $HCHO = 0,129$ mola. Szybkość przepływu H_2S w czasie wprowadzania formaldehydu 50 l/godz. Wartość $pH = 3,7-3,9$. 50% $HCHO$ przereagowuje po 3 godzinach, 80% po 6 i 3/4 godzinach i 85% po 9 godzinach. Zdekantowany olej jest identyczny z otrzymanym w poprzednich przykładach.

Przykład V. Warunki reakcji są takie same jak w przykładzie IV, z tą różnicą, że ilość dodanego formaldehydu wynosi 0,377 mola to znaczy 3 mole na 1 mol H_2S . Stwierdza się wtedy opóźnienie w rozpoczęciu reakcji w przeciwieństwie do natychmiastowej reakcji w przykładach poprzednich. Obok oleju na dnie kolby znajduje się także produkt o konsystencji wosku.

Przykład VI. Warunki reakcji są takie same jak w przykładzie IV, ale ilość dodanego formaldehydu jest 10-krotnie większa niż H_2S , czyli 1,29 mola. Czas zahamowania reakcji jest jeszcze dłuższy niż w przykładzie V. Zamiast oleju otrzymuje się woskową masę.

Przykład VII. Warunki prowadzenia procesu są takie same jak w przykładzie I oprócz wartości pH , która wynosi 1,2–1,5. 50% formaldehydu przereagowuje po 45 minutach, 75% po 1 i 1/2 godziny i 95% po 3 i 1/2 godziny. Reakcja przebiega zatem znacznie szybciej niż przy wartości pH wynoszącej 3,7–3,9, podanej w przykładzie I. Otrzymany olej jest identyczny z otrzymanym w przykładzie I.

Przykład VIII. Warunki reakcji są takie same jak w przykładzie I, zmieniono jedynie wartość pH ustalając ją w granicach 0,7–1. W tych warunkach otrzymany olej stanowiący produkt końcowy, zawiera domieszkę kryształów, które zostały zidentyfikowane jako związek cykliczny $(CH_2S)_3$.

Przykład IX. Reakcję prowadzi się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że wartość pH utrzymuje się w granicach 0,5–0,7. Otrzymuje się stały trójtian, bez cieczy.

Przykład X. Temperatura 60°C. Ilość rozpuszczonego H_2S 0,074 mola, wprowadzonego $HCHO$ 0,055 mola. Pozostałe warunki prowadzenia procesu są takie same jak w przykładzie I. Zdekantowany olej zawiera produkt woskowy.

Przykład XI. Warunki prowadzenia procesu jak w przykładzie X, ale temperatura wynosi 80°C. Olej nie wytwarza się, otrzymuje się wyłącznie produkt woskowy.

Przykład XII. Proces prowadzi się jak w przykładzie VII z tą różnicą, że ilość formaldehydu jest równa 1/3 ilości H_2S . Otrzymany olej jest identyczny z otrzymanym w przykładach I–IV i w przykładzie VII.

Przykład XIII. Sposób postępowania jak w przykładzie I, ale temperatura wynosi 40°C, pH około 3,5, stosunek molowy $HCHO:H_2S$ wynosi 1:3. Otrzymano identyczną ciecz jak w przykładzie I.

Wnioski jakie można wyciągnąć z przedstawionych przykładów podano w poniższych tablicach.

Tablica 1

Temperatura 30°C	$pH=3,7-3,9$
Stosunek molowy $HCHO:H_2S$	Produkt otrzymany
1:3	ciecz $HS(CH_2S)_3H$
1:1	ciecz $HS(CH_2S)_3H$
3:1	ciecz + produkt woskowy
10:1	masa woskowa

Tablica 2

T godziny	30'	Szybkość reakcji		
		1 ^{45'}	4 ^{45'}	6
		Przekształcony formaldehyd w %		
10°C	—	—	—	30%
20°C	—	—	50%	—
30°C	—	50%	78%	—
50°C	50%	86%	97%	100%

Tablica 3

Wpływ temperatury	
$pH = 3,7-3,9$	Stosunek $HCHO:H_2S=3/4$
10°C	ciecz $HS(CH_2S)_3H$
30°C	ciecz $HS(CH_2S)_3H$
50°C	ciecz $HS(CH_2S)_3H$
60°C	ciecz + produkt woskowy
80°C	masa woskowa

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czystego merkaptotrójtio-metyleny przez reakcję formaldehydu z siarkowodorem, **znamienny tym**, że formaldehyd wprowadza się do wodnego roztworu siarkowodoru przy jednoczesnym doprowadzaniu siarkowodoru tak, aby przez cały czas przebiegu procesu stężenie substratów wynosiło co najmniej 1 mol siarkowodoru na 1 mol formaldehydu, utrzymując wartość pH roztworu w granicach 1–6,8 i temperaturę w granicach 0–60°C.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że temperaturę roztworu utrzymuje się w granicach 10–50°C.

3. Sposób według zastrz. 1–2 **znamienny tym**, że stężenie siarkowodoru w roztworze utrzymuje się przez cały czas przebiegu procesu w granicach 1–4 moli siarkowodoru na 1 mol formaldehydu.

4. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że stężenie siarkowodoru w roztworze utrzymuje się przez cały czas przebiegu procesu w granicach

1,2—1,5 mola siarkowodoru na 1 mol formaldehydu.

5. Sposób według zastrz. 1—4 **znamienny tym**, że wartość pH roztworu utrzymuje się w granicach 1,2—3,5.

6. Sposób według zastrz. 1—5 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w sposób nieciągły w czasie 4—24 godzin, przy czym czas trwania reakcji

jest tym dłuższy im niższa jest temperatura reakcji.

7. Sposób według zastrz. 1—5 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w sposób ciągły, przy czym cieklą dolną warstwę roztworu reakcyjnego zawierającą produkt reakcji odprowadza się w sposób ciągły lub oddziela w sposób nieciągły.