

*Наведено дані про взаємодію сірки з хлором до монохлористої сірки у розчині монохлористої сірки. Показано причини, які впливають на вихід продукту. Встановлено оптимальні умови процесу та методика визначення якості монохлористої сірки. Встановлено, що додаткове охолодження реакційної маси дозволяє у 2,5-3,0 рази збільшити продуктивність одиниці реакційного об'єму. Проведена перевірка якості монохлористої сірки в реакції синтезу N, N'-дитіодиморфоліну*

*Ключові слова: сірка, хлор, монохлориста сірка, одержання, технологія, продуктивність, якість, N, N'- дитіодиморфолін*

*Приведены данные о взаимодействии серы с хлором с образованием монохлористой серы в растворе монохлористой серы. Показаны причины, которые влияют на выход продукта. Определены оптимальные условия процесса и методика определения качества монохлористой серы. Установлено, что дополнительное охлаждение реакционной массы позволяет в 2,5-3,0 раза увеличить производительность единицы реакционного объема. Произведена проверка качества монохлористой серы в реакции синтеза N, N'- дитиодиморфолина*

*Ключевые слова: сера, хлор, монохлористая сера, получение, технология, производительность, качество, N, N'- дитиодиморфолин*

УДК 661.231

# ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ МОНОХЛОРИСТОЇ СІРКИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЇЇ ЯКОСТІ

**В. П. Межиброцький**

Технічний директор

ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва»

с. Ямниця, Тисменицький район,

Івано-Франківська обл, Україна, 77422

**В. Л. Старчевський**

Доктор технічних наук, професор,  
завідувач кафедри

Кафедра загальної хімії\*

E-mail: vstarch@polynet.lviv.ua

**Ю. З. Вашкурак**

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра автоматизації теплових

та хімічних процесів\*

\*Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

## 1. Вступ

Монохлориста сірка (МХС)  $S_2Cl_2$  – світло-жовта масляниста рідина з різким неприємним запахом, густина (1.675-1.689)г/см<sup>3</sup>, дуже реакційноздатна сполука. В промисловості застосовується для виробництва дихлориду сірки, хлористого тіонілу, тетрафториду сірки, при взаємодії з морфоліном утворює N, N'- дитіодиморфолін (ДТДМ). Розчини сірки в МХС застосовуються для вулканізації каучуків при низьких температурах. Продукти поліконденсації МХС з поліолами застосовуються як добавки до мастил. Взаємодія МХС з ароматичними амінами веде до утворення циклічних 1,2,3-бензодитіозолових солей, які при гідролізі утворюють 2-меркаптаноаніліни, що в свою чергу є вихідними продуктами для виробництва тіондігових барвників (реакція Херца) [1]. Однак нас найбільше цікавить взаємодія МХС з морфоліном з утворенням N, N'- дитіодиморфоліну, виробництво якого ще у 70-ті роки минулого століття було організовано на Івано-Франківському заводі тонкого органічного синтезу (за-раз ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва»).

До 2005 року завод як сировину для виробництва ДТДМ використовував імпортовану монохлористу сірку, яка вироблялась як побічний продукт хлорування метану у Російській Федерації. Неритмічність поставок, проблеми з якістю МХС поставили задачу

організації її виробництва на підприємстві з використанням діючого обладнання.

Окрім вищезгаданого методу (отримання МХС як побічного продукту хлорування метану [1]) найбільш поширеним методом її отримання є пропускання сухого хлору над розплавленою сіркою [2]. Однак цей метод не можна застосувати у промисловості, тому що при такому способі проведення реакції більша частина хлору не вступає у реакцію, а монохлориста сірка в таких умовах, коли температура процесу може перевищувати 100 °С, розкладається з утворенням вихідних продуктів.

Монохлористу сірку можна також отримувати хлоруванням сірковуглецю в присутності п'ятихлористої сурми [3], при цьому утворюються чотирихлористий вуглець та монохлориста сірка. Основним недоліком цього процесу є великі затрати на розділення продуктів хлорування.

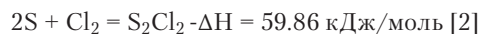
Промисловим методом отримання МХС також є хлорування сірки в розчині чотирихлористого вуглецю при температурах 60 - 70 °С [4]. Цей метод, хоча і реалізований у промисловості, однак потребує великих затрат на організацію виробництва, пов'язаних із необхідністю регенерації великої кількості розчинника та ректифікації самої монохлористої сірки.

В літературі описано метод хлорування сірки в розчині самої монохлористої сірки [5], однак він носить описовий характер і для практичної реалізації процесу необхідні додаткові експериментальні дані.

## 2. Експериментальна частина

### 2.1. Методика експерименту та аналіз продуктів

Реакція хлорування сірки з утворенням монохлористої сірки перебігає за рівнянням :



В чотирьохгорлу круглодонну колбу об'ємом 500мл заливали 100 мл монохлористої сірки, включали мішалку і завантажували 168 г меленої сірки. В результаті цього утворюється досить рухома маса – суспензія сірки в монохлористій сірці із вмістом сірки близько 50%.

При перемішуванні включали нагрів реакційної маси до 40 °С і витримували протягом 30 хв. За цих умов сірка повністю розчиняється в монохлористій сірці. Після цього додавали ще 37 г меленої сірки і перемішували масу ще 30 хв. Реакційна маса готова до хлорування, загальна маса сірки складала 207 г, вміст сірки в реакційній масі близько 55%, об'єм реакційної маси 220 мл, об'ємний коефіцієнт заповнення реактора – 2.2.

Перед початком хлорування перевіряли установку на герметичність стисненим азотом і продували азотом протягом 10 хв.

Хлорування сірки проводили газоподібним хлором із балона протягом 1-3 год при температурі 50 – 60 °С і тиску хлору в лінії 1.2-1.5 атм.

Після повного зникнення сірки на стінках колби відбирали пробу для аналізу сірки в розчині методом «краплі на склі» при температурі навколишнього середовища [9]. Якщо крапля на склі прозора, це свідчить про повну конверсію сірки. Після цього реакційну масу витримували ще 30 – 40 хв при 50 - 60 °С, виключали підігрів, витримували ще 30 – 40 хв і відбирали пробу для аналізу на вміст активного хлору та визначення густини реакційної маси. При досягненні значень густини 1.675 – 1.680 г/см<sup>3</sup> та вмісту активного хлору 51-53% синтез закінчували і вимірювали об'єм реакційної маси, який складав, як правило, 355 мл. В результаті цього отримували 427 г монохлористої сірки або 97 - 98% від теоретично можливого.

Гази, що виходили із колби після хлорування, направляли в ємність з 20% розчином їдкою натрію для поглинання надлишкового хлору та кислих газів.

### 2.2. Методика визначення активного хлору

Для визначення вмісту активного хлору використовували колбу Кн.-2-250-29/32 (ГОСТ 25336) із пристроєм для руйнування ампул.

В попередньо зважену і злегка нагріту тонкостінну ампулу з довгим капіляром засмоктували 0.2 – 0.3 г монохлористої сірки, капіляр запаювали і ампулу знову зважували з точністю до 0.0001 г.

В колбу для руйнування ампул поміщали 20 мл чотирихлористого вуглецю (або хлороформу), 2 мл 0.1 н розчину йодистого калію та 45 мл 0.1н розчину тіосульфату натрію. Капіляр ампули поміщали у трубку пристрою, при цьому нахилиючи колбу, опускали в неї трубку з ампулою і закривали корком. Ампула при цьому руйнується і проба монохлористої сірки попадає у розчин. Вміст колби перемішували протягом 3 – 5 хв, потім відкривали, ополіскували корок, горло і стінки колби дистильованою водою і відтитровували надлишок тіосульфату

натрію 0.1н розчином йоду в присутності 1-2 мл 1% розчину крохмалу до появи синього кольору [10].

Паралельно проводили контрольний дослід. Масову долю активного хлору ( $X_1$ , %) обчислювали за формулою:

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_1) \times K \times 0.0035 \times 100}{M},$$

де  $V_1$  – об'єм 0.1н розчину йоду, витрачений на титрування робочої проби, мл;

$V_2$  - об'єм 0.1н розчину йоду, витрачений на титрування контрольної проби, мл;

$m$  – маса моно хлористої сірки, взятої для проби, г;  
0.003545 – маса хлору, що відповідає 1 мл 0.1н розчину йоду, г;

$K$  – поправочний коефіцієнт до концентрації розчину йоду.

## 3. Виклад основного матеріалу

Результати хлорування сірки та показники її якості наведені в табл. 1.

Як видно з наведених результатів, сірка в таких умовах (температура 50-60 °С, тиск хлору на лінії подачі 1 атм, дослід 1) хлорується з утворенням монохлористої сірки (вихід 95.3 %, розраховуючи на подану сірку). Однак у всіх експериментах вихід монохлористої сірки на поданий хлор є на 2-3% нижчий, що свідчить про непродуктивне його витрачання і необхідність очищення газів хлорування від домішок хлору. Тому нами було прийняте рішення збільшити тиск хлору на лінії його подачі з тим, щоб забезпечити його вищу розчинність і вищу ступінь конверсії, тим самим знижуючи його вміст в абгазах з одночасним зростанням виходу монохлористої сірки (дослід 2 і 3).

Проведені синтези монохлористої сірки методом хлорування елементарної сірки в розчині монохлористої сірки довели можливість отримання стандартного продукту, який за всіма показниками повністю відповідає вимогам технічних умов ТУ 6-02-1213-85 [6].

Результати узагальнених експериментів наведено у табл. 2.

Якість отриманої монохлористої сірки перевірили в реакції отримання

N, N'- дитіодиморфоліну [7], який повинен відповідати вимогам технічних умов для N, N'- дитіодиморфоліну [8]. Результати експериментів наведені в табл.3.

Як видно з наведених результатів, отримання монохлористої сірки методом хлорування сірки у розчині монохлористої сірки при 50-60 °С і тиску хлору 1.2 – 1.5 атм дозволяє отримувати вихід продукту 96 -98 %, який не погіршує, а деяких випадках навіть покращує якісні показники синтезу N, N'- дитіодиморфоліну у порівнянні із привозною сировиною та діючими технічними умовами [8] .

Згідно описаної методики синтезу монохлористої сірки нами були розроблені норми технологічного режиму ведення процесу хлорування, які наведені в табл. 4 з розрахунку на повний об'єм апарата, що складає 3200 л. Даний метод був реалізований на виробництві N, N'- дитіодиморфоліну на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва», м.Івано-Франківськ.

Таблиця 1

Хлорування сірки у розчині монохлористої сірки при  
T=50 – 60 °C

№/п	Сировина			Хлорування		Готовий продукт			Вихід %
	Назва	К-сть, г	Об'єм, мл	Тривалість, год - хв.	Аналіз на Cl <sub>2</sub>	Об'єм, мл	d <sub>20</sub>	Вага, г	
I. Синтез №1									
	а) Завантажено:								
1.	МХС	167,50	100,0						
2.	Сірка мелена S=50% розчин	167,50	100,0						
		335,00	200,0						
3.	Хлор-газ (1 атм)	190,00		3-00 3-45	46,70 49,98				93.42 на Cl <sub>2</sub>
	б) Одержано:								
1.	МХС					323,0	1,685	504,30	95.31 (на S)
II. Синтез №2									
	а) Завантажено:								
1.	МХС	168,00	100,0			323,0			
2.	Сірка мелена S=55% розчин	207,04	120,0						
		375,04	220,0						
3.	Хлор-газ (1.2 атм)	235,00		3-30 4-15	47,84 53,00				95.51 на Cl <sub>2</sub>
	б) Одержано:								
1.	МХС					355,0	1,675	594,63	97.70 на S
III. Синтез №3									
	а) Завантажено:								
1.	МХС	167,50	100,0						
2.	Сірка мелена S=55% розчин	207,00	120,0						
		374,50	220,0						
3.	Хлор-газ (1.5 атм)	234,50		3-30 4-00	48,50 51,50				95.95 на Cl <sub>2</sub>
	б) Одержано:								
1.	МХС					355,0	1,678	595,70	98.08 на S

Таблиця 2

Порівняльна характеристика отримання монохлористої сірки

№ п/п	МХС, г	Сірка, г	Хлор, г	Час реакції, год	Отримано МХС, г	Вихід на сірку, %	Вихід на хлор, %	Продуктивність, г/л год	Тиск хлору, атм
1.	167.5	167.5	190	3.0	503.3	94	92.5	347.5	1.0
2.*	176.5	167.5	190	1.2	504.5	95.3	93.4	868.8	1.2
3.*	168.0	207.0	235	1.2	594.6	97.7	95.5	1061.2	1.4
4.*	167.5	207.0	234.5	1.0	595.7	98.8	95.9	1278.2	1.5
5.*	168.1	207.0	244.0	1.0	590.2	96.8	90.1	1260.0	1.6

Примітка: \* позначені експерименти з додатковим охолодженням реактора.

Таблиця 3

Якісні показники синтезованого N, N'- дитіодиморфоліну при використанні монохлористої сірки із різних джерел

№	Показники якості ДТДМ	За ТУ	Привозна МХС	Синтезована нами (2)	Синтезована нами (3)
1.	Зовнішній вигляд	Колір білий з жовтуватим відтінком	Колір білий з жовтуватим відтінком	Колір білий з жовтуватим відтінком	Колір білий
2.	Температура топлення, °C, не нижче	122.0	122.2-122.3	122.5-124.0	123.0-125.0
3.	Масова частка основної речовини, %, не менше	97.00	97.2	97.1	98.6
4.	Масова частка вологи, %, не більше	0.4	0.2	0.2	0.2
5.	Масова частка золи, %, не більше	0.3	0.2	0.2	0.2

Як видно із наведених норм технологічного режиму, лімітуючою стадією одержання монохлористої сірки є тривалість процесу хлорування (3 години або 43.61% від тривалості всього процесу). Це пов'язано з тим, що процес хлорування є екзотермічним, охолодження подачу в кожух апарата холодоагента не дає бажаного результату, а при підвищенні температури монохлориста сірка розкладається з утворенням вихідних речовин [11].

Таблиця 4

Норми технологічного режиму процесу хлорування сірки

№	Назва елементів роботи	Тривалість, хв	Тривалість, %	Примітка
1.	Підготовка схеми до роботи	60	10.91	
2.	Завантаження монохлористої сірки	30	5.45	675.0л
3.	Завантаження меленої сірки (перша порція)	30	5.45	1130.6 кг
4.	Підігрів до 40 °С	30	5.45	1485.0л
5.	Завантаження меленої сірки (друга порція)	30	5.45	251.3 кг
6.	Перемішування	30	5.45	
7.	Хлорування	180	32.70	800-1250 л/год
8.	Аналіз на активний хлор	10	1.87	
9.	Хлорування	60	10.91	800-1250 л/год
10.	Аналіз на активний хлор	60	10.91	
11.	Подача монохлористої сірки в ємність	30	5.45	$C_{Cl} = 51-53\%$
	Всього	550 (9год 10хв)	100%	

З метою інтенсифікації процесу нами було запропоновано ввести додатковий змійовик для охолодження реакційної маси, вмонтований всередину апарата, в який подавали холодоагент (захоплену до 8 °С воду або росіл). Такий спосіб ведення процесу дозволив скоротити час хлорування з 180 до 60-80 хв, не погіршуючи якості монохлористої сірки та дозволив збільшити продуктивність одиниці реакційного об'єму з 347 г/л год до 1278 г/л год. Встановлення додаткової вкороченої зливної труби, яка вмонтована в апарат таким чином, що 25% утвореної монохлористої сірки при її зливанні залишається в апараті, дозволило виключити стадію 2 завантаження монохлористої сірки. Дані технічні рішення дозволили скоротити час синтезу з 9 год 10 хв до 6 год 40 хв.

#### 4. Висновки

Таким чином, експериментально підтверджено та реалізовано в промисловості технологію отримання монохлористої сірки хлоруванням сірки в розчині монохлористої сірки. Отриманий продукт відповідає технічним умовам і не погіршує умов його застосування при отриманні N, N'-дитіодиморфоліну. Встановлено, що лімітуючим фактором при одержанні монохлористої сірки є велика тривалість процесу хлорування, пов'язана із високим тепловим ефектом реакції хлорування. З метою інтенсифікації процесу запропоновано ввести додатковий охолоджувальний елемент, вмонтований всередину реактора, а хлорування проводити при підвищеному тиску хлору. За таких умов досягається вихід монохлористої сірки 95-99% при високій (1100-1280 г/л год) продуктивності одиниці реакційного об'єму. Якісні показники отриманого продукту відповідають технічним умовам і не погіршують якості отриманого N, N'-дитіодиморфоліну.

#### Література

1. Кнунянц, И.Л.: Химическая энциклопедия [Текст] / И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1995, Т.4. 639 с.
2. Менковский, М.А. Технология серы. [Текст] / М.А. Менковский, В. Т. Яворский. - М.: Химия, 1985. - С.37-38.
3. Тикавый, В.Ф. Практикум по неорганической хими. [Текст] / В.Ф. Тикавый. – М.: Химия, 1969, 244с.
4. Некрасов, В.В. Химия отравляющих веществ. [Текст] / В. В. Некрасов. – М.: Химия, 1926, 344с.
5. Holleman, A.F. Inorganic Chemistry [Текст] / Holleman A.F Wiberg E. - San-Diego, Academic Press, 2001, p.528.
6. ТУ 2152-279-05763458-99 – Сера хлористая техническая (Монохлористая сера). – Волгоград, 1999, 17с.
7. Throdahl, M. C. Vulcanization Characteristics of N,N'-Dithioamines in Furnace Black Stocs [Текст] / М. С. Throdahl and M. W. Harman. Ind. Eng. Chem., Vol. 43 ,No.2. P.421-429, 1951.
8. ТУ У24.1-32257423-121:2005. N, N'- дитіодиморфолін гранульований.- Івано-Франківськ. 2006, 13с.
9. M. J. Barany, Robert P. Hammer, R. B. Merrifield, George Barany. Efficient Synthesis of 1, 2, 4-Dithiazolidine-3,5-diones [Dithiasuccinoyl-Amines] from Bis(chlorocarbonyl)disulfane Plus Bis(trimethyl-silyl)amines. [Текст] / J. Am. Chem. Soc., N.127, p.508-509, 2005.
10. S. Antoniow., D. Witt. A Novel and Efficient Synthesis of Unsymmetrical Disulfides . J. Syn. Org. Chem. V.3, p.363-366, 2007.
11. M. Bao, M. Shimizu. N-Trifluoroacetyl arenesulfenamides, effective precursors for synthesis of unsymmetrical disulfides and sulfenamides. Tetrahedron. V. 59, p. 9655-9659, 2003.