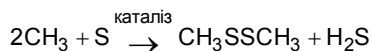


Винахід стосується органічних сульфідів, зокрема, диметилдисульфідів.

Диметилдисульфід (ДМДС) має сильний агресивний запах, зумовлений наявністю дуже пахучих забруднень і притаманним йому часниково-ефірним запахом. Ця обставина затримує поширення застосування цього продукту у таких областях, як сульфуровання каталізаторів або як добавки у процесі парового крекінгу. Прорівняно з іншими продуктами, що використовуються у таких областях, наприклад, трет-алкілполісульфіди, ДМДС має численні переваги, зокрема, високий вміст сірки (68%) і продукти розкладу, що не коксуються ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Крім того, у таких застосуваннях ДМДС взагалі більш ефективний, ніж інші продукти, наприклад, трет-алкілполісульфіди. Однак ці інші продукти мають суттєво нижчий рівень запаху, що робить їх більш зручними, ніж ДМДС.

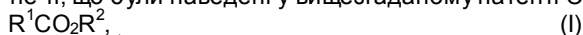
Особливо ефективним і економічним способом синтезу ДМДС є окислення метилмеркаптану сіркою згідно з реакцією



Це окислення метилмеркаптану сіркою може проходити з органічним або неорганічним каталізатором, гомогенно або гетерогенно, з подачею реагентів порціями або безперервно, і супроводжується вивільненням гідрогенсульфіду і диметилполісульфідів ( $\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$ ) з  $x > 2$ . У Європатенті 0 446 109, включеному, сюди посиланням, описано спосіб одержання ДМДС за допомогою цієї реакції з високим виходом ДМДС і обмеженим вивільненням метилполісульфідів, який полягає у проведенні реакції у двох реакційних зонах, розділених зоною дегазування, з подальшою зоною дистиляції. Хоча такий процес забезпечує високий вихід і селективність відносно ДМДС, він створює помітну кількість метилмеркаптану (приблизно 4000 1/млн) і незначну кількість диметилсульфіду (приблизно 300 1/млн, джерелом яких є метилмеркаптан, що використовувався при синтезі ДМДС і залишився у кінцевому продукті. Ці леткі забруднення роблять запах ДМДС дуже неприємним і агресивним, і цей сильний запах суттєво утруднює роботу з цим продуктом.

Щоб замаскувати запах органічних полісульфідів, рекомендовано (патент США 5 559 271) додавати до них певну кількість маскуючого продукту, наприклад, ваніліну або етилваніліну. Хоча у цьому патенті згадується ДМДС, його головною задачею є обробка важких полісульфідів, наприклад, ди-*t*-нонілпентасульфиду. Цей спосіб не забезпечує маскування нудотного і дуже неприємного запаху ДМДС.

Було встановлено, що у випадку ДМДС додання маскуючого запах агента може бути ефективним тільки тоді, коли ДМДС має низький вміст дуже пахучих летких забруднень, таких, як метилмеркаптан і диметилсульфід, тобто містить менше 200 1/млн (за масою) метил меркаптану і менше 50 1/млн (за масою) диметилсульфіду. Було також встановлено, що найефективнішими маскуючими запах агентами є не ті, що були наведені у вищезгаданому патенті США, а естери загальної формули



де  $\text{R}^1$  - як варіант, ненасичений, лінійний або розгалужений радикал, що містить гідрокарбон з 1-4 атомами карбону, а  $\text{R}^2$  - як варіант, ненасичений, лінійний, розгалужений або циклічний радикал, що містить гідрокарбон з 2 - 8 атомами карбону.

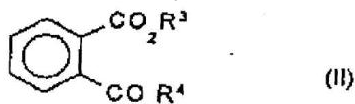
Задачею винаходу є створення композиції на основі ДМДС, яка містить (за масою) щонайменше 95% ДМДС, менше 500 1/млн метилмеркаптану (ММ), менше 100 1/млн диметилсульфіду (ДМС) і до 1% щонайменше одного маскуючого запах агента, бажано естеру загальної формули (I).

Згідно з винаходом, для отримання ДМДС з зниженим вмістом летких забруднень, наприклад, ММ та ДМС можна використати будь-який відомий фахівцям спосіб. Однак, якщо ДМДС містить велику кількість ММ та ДМС, бажано застосовувати дистиляційну відгонку. Цей спосіб має ту перевагу, що забезпечує одночасне видалення ММ та ДМС, в той час, як звичайні способи засновано на видаленні залишкових меркаптанів, використовуючи специфічну реакцію меркаптанової функціональної групи з видалюючим агентом, наприклад, основою або алкеноксидом у присутності основи, причому це не впливає на ДМС, присутній у ДМДС.

Бажано, щоб після відгонки ДМДС містив менше 200 1/млн ММ і менше 50 1/млн ДМС, що дозволяє використати ДМДС для приготування композиції згідно з винаходом шляхом простого додання щонайменше одного маскуючого запах агента.

Оскільки при застосуванні ДМДС його головною перевагою є високий вміст сірки (68%), занадто високий вміст маскуючого запах агента у композиції знизить вміст сірки і зменшить переваги ДМДС у його застосуваннях. Отже максимальний вміст маскуючого запах агента встановлено на рівні 1%, але бажаний вміст становить від 0,1 до 0,5%, найкраще 0,2%.

Необмежуваними прикладами найбільш бажаних естерів загальної формули (I) є бутилацетат, ізоамілацетат, бензилацетат, етилбутират, пропілбутират, бутилбутират, 2-метилбутилбутират, ізоамілбутират і суміші цих сполук. Естери (I) можна використовувати разом з ортофталатами (або без них) загальної формули:



де  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  можуть бути однаковими або різними і являють собою кожен, як варіант, ненасичений, лінійний, розгалужений або циклічний радикал, що містить гідрокарбон з 1-8 атомами карбону. Необмежуваним бажаним прикладом сполуки (II) може бути діетилортофталат.

Типова композиція згідно з винаходом містить (за масою):

ізоамілацетат	0,1%
діетилортофталат	0,1%
ДМДС після відгонки	99,8%

Інша типова композиція згідно з винаходом містить (за масою):

ізоамілацетат	0,05%
2-метилбутилбутират	0,03%

бензилацетат	0,02%
діетилортофталат	0,1%
ДМДС після відгонки	99,8%

Далі наведено приклади, що ілюструють винахід, не обмежуючи його.

Приклад 1. Синтез ДМДС згідно з патентом EP 0 446 109

а) Обладнання.

На фіг. 1 зображено схему виробничої установки, яка має два реактори (первинний реактор 1 і кінцевий реактор 3). Реактор 1 є реактором з перемішуванням, реактор 3 - трубчастий стаціонарний. Між цими реакторами розташовано дегазуючу систему, яка являє собою захищену оболонкою приймальну частину 2, обладнану перемішувачем, і над нею колону з охолодженням. У цій колоні перед видаленням відбувається реконденсация ММ, який міг бути унесений гідрогенсульфідом. Лінія має насос, розташований між виходом дегазатора 2 і вхідним отвором реактора 3 і призначений для живлення цього реактора рідким продуктом, обробленим у дегазаторі. Дегазуюча колона 4 слугує для повного видалення  $H_2S$ , розчиненого у рідині, що виходить з реактора 3. У дистиляційній колоні 5 відбувається відділення більшої частини надлишкового ММ для подальшого рециклізування через трубопровід 22 у реактор 1. У колоні 6 відбувається відділення надлишкових диметилполісульфідів (ДМПС) для подальшого рециклізування реакторі 1 або 3.

б) Процедура

Потік рідкого ММ (960г/год.) під тиском через трубопровід 11 вводять у реактор 1. Через трубопровід 10 у реактор 1 вводять сірку (160г/год., молярне відношення  $MM/S=4$ ). Реактор 1 (реакційний об'єм 300мл) містить 20г сухої смоли Amberlyst A21. Робочий тиск підтримують на рівні 5,5бар (відносних) і температуру - на рівні 40°C. На виході з реактора 1 реакційна суміш має такий масовий склад (виключаючи залишковий ММ і  $H_2S$ ): ДМДС - 85%, ДМПС - 15%. Потім цю реакційну суміш через трубопровід 14 вводять у дегазатор 2 для обробки. Після обробки суміш, звільнена від  $H_2S$ , через трубопровід 17 проходить у кінцевий реактор 3, який містить 94г сухої смоли A21. Тиск у цьому реакторі - 5,5бар (відносних), температура - 40°C. На виході з реактора 3 суміш має такий масовий склад (виключаючи залишковий ММ і  $H_2S$ ): ДМДС - 98,5%, ДМПС - 1,5%. Після цього через трубопровід 18 суміш проходить до дегазатора 4, де відбувається видалення  $H_2S$ , що утворився у реакторі 3 під час зворотного притягнення ДМПС метилмеркаптаном для утворення ДМДС.

З дегазуючої колоні 4 суміш через трубопровід 21 надходить до першої дистиляційної колоні 5, де відбувається видалення практично усього надлишкового ММ. Цей ММ рециклюється через трубопровід 22 і як реагент надходить у реактор 1. Після колоні 5 через трубопровід 23 суміш проходить у другу дистиляційну колону 6, з дна якої через трубопровід 25 видаляють ДМПС і, як варіант, рециклують у реактор 3, або через трубопровід 26, як варіант, рециклують у реактор 1.

ДМПС, зібраний у верхній частині колоні 6 (позначений  $A_0$  у ольфакторних випробуваннях) і згаданий у подальших прикладах, має такий масовий склад:

ДМДС	99,3%
ДМПС	3000 1/млн
ММ	4000 1/млн
ДМС	300 1/млн

Приклад 2. Очищення ДМДС, приготовленого у спосіб, описаний у патенті EP 0 446 109.

Процедура синтезу подібна до описаної у Прикладі 1 за винятком того, що ДМДС, що виходить з колоні 6 через трубопровід 24, вводять у третю дистиляційну колону 7 (фіг. 2), з верхньої частини якої через трубопровід 27 відбувається видалення таких летких забруднень, як ММ та ДМС.

ДМДС, зібраний у донній частині колоні 6 через трубопровід 28, має такий масовий склад:

ДМДС	99,7%
ДМПС	3000 1/млн
ММ	<100 1/млн
ДМС	<50 1/млн

Цей очищений ДМДС, позначений далі  $B_0$ , і ДМДС  $A_0$ , приготовлений у Прикладі 1, були піддані ольфакторним випробуванням. 8 осіб, запрошених на ці випробування одноголосно відзначили значне поліпшення запаху ДМДС  $B_0$  у порівнянні з ДМДС  $A_0$ , хоча кожний з оцінювачів помітив залишки часниково-ефірного запаху у ДМДС  $B_0$ .

Приклад 3

2000 1/млн (за масою) ваніліну (4-гідрокси-3-метоксибензальдегіду) додали до 100г ДМДС  $B_0$  з Прикладу 2. Через 1 год. при 25°C завершилось повне розчинення ваніліну. Одержану суміш позначено  $B_1$ .

Приклад 4

Ванілін з Прикладу 3 замінили етилваніліном (2000 1/млн (за масою), 3-етокси-4-гідроксибензальдегіду). Через 1 год. при 25°C завершилось повне його розчинення. Одержану суміш позначено  $B_2$ .

Приклади 5, 6 ілюструють приготування композицій на основі ДМДС згідно з винаходом з маскуванням запаху бажаними продуктами.

Приклад 5

2000 1/млн суміші (за масою) 50% ізоамілацетату і 50% діетилортофталату додали до 100г ДМДС  $B_0$  з Прикладу 2. Оскільки суміш була рідкою, розчинення при 25°C було негайним. Одержану суміш позначено  $B_3$ .

Приклад 6

Суміш з Прикладу 5 замінили сумішшю складу (за масою):

Ізоамілацетат	25%
діетилортофталат	50%
2-метилбутилбутират	15%
бензилацетат	19%

Розчинення цієї суміші у ДМДС  $B_0$  при 25°C було негайним. Одержану суміш позначено  $B_4$ .

Зразки  $B_0, B_1, B_2, B_3, B_4$  були піддані порівняльним ольфакторним тестам, які проводились 8 особами, згаданими у Прикладі 2. Кожному з цих людей було запропоновано оцінити числом від 0 до 5, чи подобається йому запах (нулем оцінювали найгірший запах, 5 - найкращий, числами 1,2,3,4 - проміжні якості). Результати наведено у таблиці:

Таблиця

Особа	Зразок				
	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$
1	0	2	3	4	5
2	1	2	4	3	5
3	0	3	2	4	5
4	0	2	3	4	5
5	0	3	2	4	5
6	0	2	3	4	5
7	1	2	4	3	5
8	1	2	3	5	4
Оцінка з 40 можливих	3/40	18/40	24/40	31/40	39/40

Можна помітити, що запах композицій  $B_1, B_2, B_3, B_4$  завжди вважався кращим за запах  $B_0$ , а оцінки  $B_4$  близькі до максимальної (40). Оцінювачі, крім того, зауважили, що вони вважають "фруктову" оцінку композицій  $B_3, B_4$  кращою за "ванільно-часникову" оцінку композицій  $B_1, B_2$ .

Порівняльні приклади 7-11 ілюструють потребу видаляти леткі забруднення з ДМДС для маскування запаху.

#### Приклад 7

Процедура подібна до описаної у Прикладі 3 (маскуючий агент - ванілін), але замість 100г ДМДС  $B_0$  використано 100г ДМДС  $A_0$  з Прикладу 1. Одержаний зразок позначено  $A_1$ .

8 оцінювачів порівнювали запах  $A_1$  з запахом  $B_0$  (ДМДС, очищений від летких забруднень, але без маскуючого агента) і усі вони визначили запах  $B_0$  як кращий у порівнянні з  $A_1$  (неочищений ДМДС з ваніліном).

#### Приклад 8

Процедура подібна до процедури Прикладу 7, але замість ваніліну використано етилванілін. Одержаний зразок позначено  $A_2$ . 8 оцінювачів визнали запах зразка  $B_0$  кращим за запах  $A_2$ .

#### Приклад 9

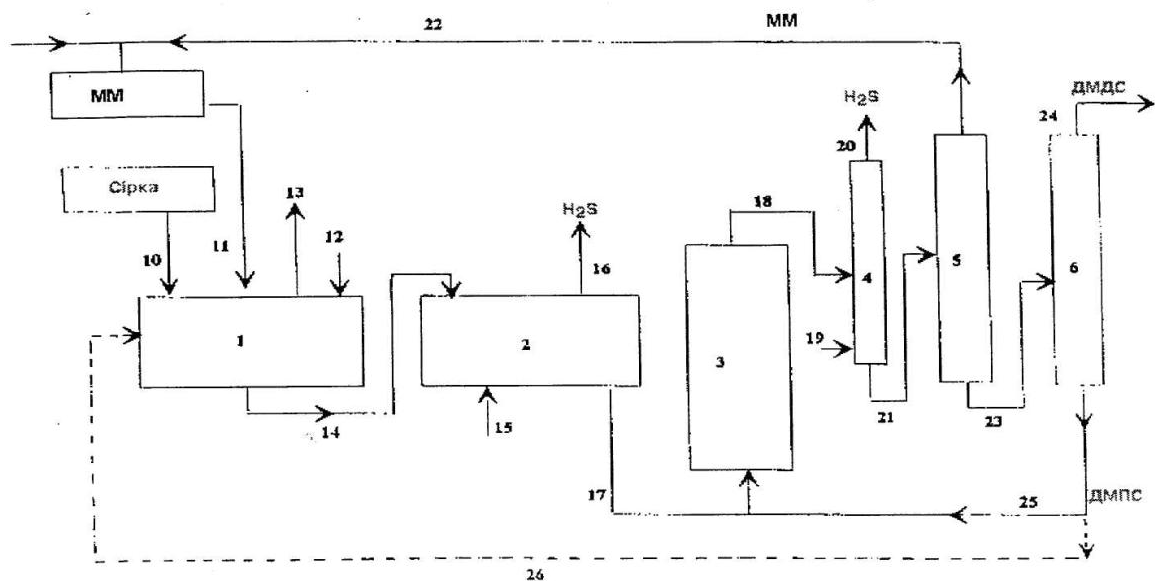
Процедура подібна до процедури Прикладу 7, але замість ваніліну використано ментол. Одержаний зразок позначено  $A_3$ . Запах зразка  $B_0$  визнано кращим за запах  $A_3$ .

#### Приклад 10

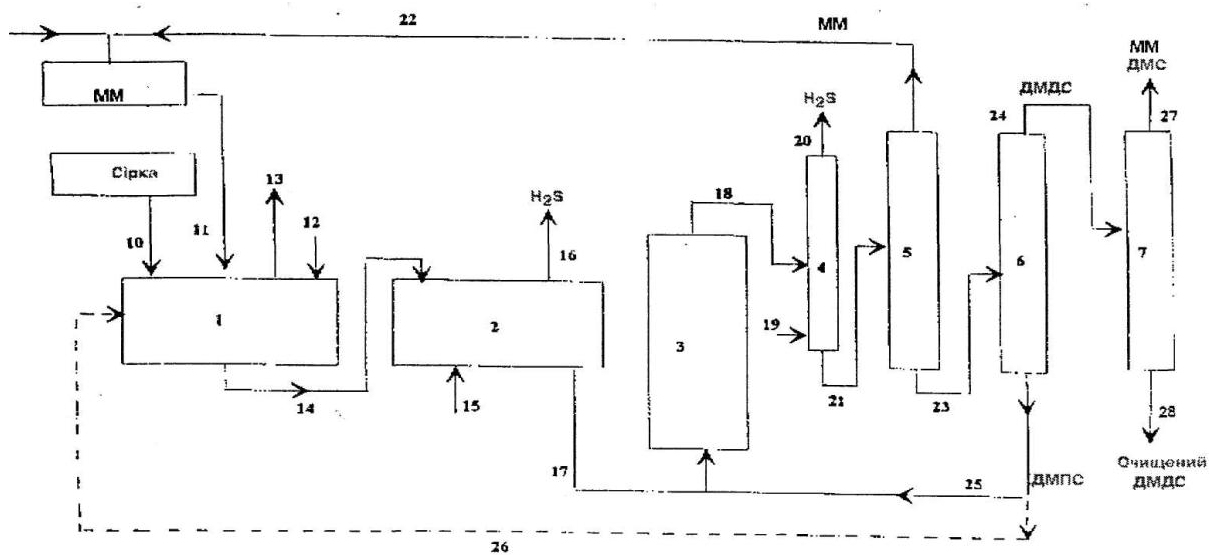
Процедура подібна до процедури Прикладу 7, але замість ваніліну використано суміш маскуючих продуктів з Прикладу 5. Одержаний зразок позначено  $A_4$ . Запах зразка  $B_0$  визнано кращим за запах  $A_4$ .

#### Приклад 11

Процедура подібна до процедури Прикладу 7, але замість ваніліну використано суміш маскуючих продуктів з Прикладу 6. Одержаний зразок позначено  $A_5$ . Запах зразка  $B_0$  визнано кращим за запах  $A_5$ .



Фіг. 1



ФІГ.2