



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1585 47

Int.Cl.³

3(51) C 07 C143/70

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C/ 2299 661
(31) 8010993

(22) 14.05.81
(32) 16.05.80

(44) 19.01.83
(33) FR

(71) SOCIÉTÉ NATIONALE ELFAQUITAINE (PRODUCTION), COURBEVOIE;FR;
(72) GONGORA, HENRI; TOURNIER-LASSERVE, JACQUES, FR
(73) SOCIÉTÉ NATIONALE ELFAQUITAINE (PRODUCTION), COURBEVOIE, FR
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYL SULFOCHLORIDEN

(57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylsulfochloriden durch Einwirkung von Chlor auf die in bezug auf den Alkylrest entsprechenden Dialkyldisulfide in Gegenwart von Wasser oder einer wäßrigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure. Man stellt zunächst eine feine Emulsion 1 aus dem Dialkylsulfid 3 mit dem Wasser 4 oder einer wäßrigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure 35 her und behandelt anschließend diese Emulsion mit Chlor 12 unter ständiger Bewegung 10. Vorzugsweise erfolgt die Dekantierung des gebildeten Alkylsulfochlorids in zwei verschiedenen Zonen 19–20, von denen die zweite 20 unter erniedrigtem Druck arbeitet.

229966 1

Verfahren zur Herstellung von Alkylsulfochloriden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von bei gewöhnlichen Temperaturen flüssigen Alkylsulfochloriden und den entsprechenden Säuren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Alkylsulfochloride, insbesondere das Methylsulfochlorid ClCH_2SO_2 , sind industriell interessante Produkte: Sie haben verschiedene Anwendungsgebiete, insbesondere als Zwischenprodukte für die Herstellung von Corticosteroiden, fotografischen und pharmazeutischen Produkten, Farbstoffen und anderen chemischen Verbindungen. Mit ihrer Herstellung hat man sich auch schon seit langer Zeit befasst. Schon 1938 haben Douglass und Johnson (J. Amer. Chem. Soc. 1938, Nr. 60, Seiten 1486-89) die Reaktion von organischen Disulfiden und Mercaptanen mit Chlor in wässriger Chlorwasserstoffsäure beschrieben, bei der man aliphatische und aromatische Sulfochloride erhält; sie haben auch Benzolsulfochlorid, Äthylsulfochlorid, n-Pentylsulfochlorid und n-Butylsulfochlorid hergestellt. Diese Reaktion findet seit langem in der Industrie Anwendung, vor allem bei der Herstellung von Methylsulfochlorid; das im allgemeinen angewandte Verfahren umfasst die Inberührungbringung von organischem Disulfid oder Mercaptan mit Chlor und einer wässrigen konzentrierten HCl-Lösung im unteren Teil eines Reaktionsgefäßes. Das gebildete Sulfochlorid wird dann von der Reaktionsmischung abdekantiert. Während das Prinzip dieses Verfahrens ebenfalls seit langem bekannt ist, versucht man im industriellen Bereich das Verfahren so ökonomisch wie möglich zu gestalten, indem man im Prinzip die Art der Zirkulation der Reaktionsflüssigkeiten variiert; dies ist insbesondere Gegenstand der

US-Patentschrift 3 993 692, gemäss welcher man kontinuierlich Mercaptan CH_3SH , Chlor und eine konzentrierte HCl -Lösung durch drei getrennte Rohrleitungen in den unteren Teil eines Reaktionsgefässes führt, das mit querliegenden Schikanen ausgestattet ist. Zwischen diesen drehen sich die Blätter eines Rührers, um die zugeführten Reaktanten gut zu einem fein verteilten Zustand zu vermischen und die Bildung grosser Blasen zu vermeiden; dadurch versucht man, die Reaktion vollständig und schnell verlaufen zu lassen. Zur Lösung der gleichen Aufgabe schlägt die französische Patentschrift 1 598 279 vor, das Disulfid oder das Mercaptan und Chlor in der Chlorwasserstoffsäurelösung getrennt in den unteren Teil des Reaktionsgefässes auf solche Weise einzuführen, dass eine heftige, nach oben gerichtete Entwicklung von gasförmigem HCl und auch eine turbulente Strömung in der Reaktionszone erzeugt wird.

Obgleich die bekannten Verfahren die Durchführung einer schnellen Reaktion erlauben, bringen sie technologische Schwierigkeiten mit sich, und - vor allem was die genannte französische Patentschrift betrifft - man kann bei ihnen nicht immer die Bildung von sogenannten "Kaminen" oder "Abzügen" von HCl -Strömen vermeiden, die für die Regelmässigkeit der Durchführung und für gute Ausbeuten nachteilig sind.

Ziel der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die oben geschilderten Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und ein einfacheres und wirksameres Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylsulfochloriden zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bringt insofern eine Verbesserung mit sich, als es mit ihrer Hilfe möglich ist, ein vollständig homogenes Reaktionsmedium zu erhalten, wodurch ein sehr enger Kontakt zwischen den reagierenden Substanzen gewähr-

leistet wird. Dank dieser Verbesserung verläuft die Herstellung mit grosser Regelmässigkeit, und das Verfahren kann mit einfachen Geräten, ohne Schikanen oder Turbulenzen erzeugende Vorrichtungen, sondern nur mit Rührvorrichtungen durchgeführt werden, wobei die erhaltene Vermischung zu ausgezeichneten Ausbeuten führt.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszone kontinuierlich einerseits mit einer zuvor aus organischem Disulfid in Wasser und/oder einer wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung gebildeten stabilisierten Emulsion, und zum anderen Teil mit Chlor versorgt wird. Das Reaktionsmedium wird kontinuierlich mechanisch bewegt bzw. gerührt, und dann entnommen, um es schnell durch ein Kühlsystem hindurchzuführen.

Die Durchführung durch dieses zuletzt genannte System findet mit einer solchen Geschwindigkeit statt, dass einerseits keine Phasentrennung erfolgen kann, andererseits aber der notwendige thermische Austausch möglich ist.

Von dieser Stelle aus wird ein Teil der Flüssigkeit in eine Dekantierungszone geführt, aus der das Alkylsulfochlorid gewonnen wird, während die wässrige Chlorwasserstoffsäurephase zur Wiedergewinnung der Chlorwasserstoffsäurelösung und gasförmigem HCl weitergeführt wird.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden wenigstens zwei aufeinanderfolgende Dekantierungszonen verwendet, von denen die zweite die wässrige Phase aus der ersten erhält. Das Sulfonylchlorid, das von dieser Phase mitgeschleppt wird, wird in der zweiten Phase abgetrennt und mit dem Sulfonylchlorid vereinigt, das man aus der ersten Dekantierungszone gewonnen hat.

Im Gegensatz zum Stand der Technik umfasst die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung die Zirkulierung der Reaktions-

flüssigkeit in einer Richtung von oben nach unten durch die Reaktionszone, und nicht in einer aufsteigenden Richtung. Dies ist vor allem insofern vorteilhafter, als das Alkylsulfochlorid dichter ist.

Die Hauptbedingung der vorliegenden Erfindung, das heisst die vorangehende Bildung einer Emulsion von organischem Disulfid mit Wasser und/oder einer wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung, kann auf irgendeine bekannte Weise erfolgen, jedoch müssen die Emulsionströpfchen so fein wie möglich sein, und sie müssen in jedem Fall einen Durchmesser von unterhalb 100 Mikron, vorzugsweise von nicht über 20 Mikron, aufweisen. Emulsionströpfchen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 10 Mikron eignen sich besonders gut. Diese Emulsionen können vom Typ Disulfid in der wässrigen Phase oder wässrige Phase in Disulfid sein, oder sie können auch beide Arten gleichzeitig umfassen. Wenn es sich um Dimethyldisulfid handelt, dessen Dichte bei 15° 1,057 beträgt und demnach gleich derjenigen einer wässrigen Lösung von 125 g HCl/l und benachbart derjenigen von Wasser ist, und die Oberflächenspannung in bezug auf diese Chlorwasserstoffsäurelösung und Wasser genügend gering ist, kann die Emulgierung leicht durch eine mechanische Bewegung und/oder eine schnelle Zirkulierung im geschlossenen Kreislauf, beispielsweise in einer Vorrichtung vom Typ statischer Mischer, erfolgen.

Gemäss dieser genannten Besonderheit der Erfindung ist es möglich, das Disulfid innig mit der Chlorwasserstoffsäurelösung und/oder dem Wasser zu emulgieren, unabhängig von den relativen Dichten dieser Flüssigkeiten. Ein Hilfsmittel in dieser Richtung besteht in der Rezirkulierung eines beträchtlichen Anteiles des Reaktionsmediums zwischen der Reaktionszone und der Dekantierungszone in kontinuierlicher Weise. Beispielsweise kann dies erreicht werden durch die Zirkulation der Reaktionsflüssigkeit in einem einen Wärmeaustauscher enthaltenden Kreislauf, von welcher lediglich

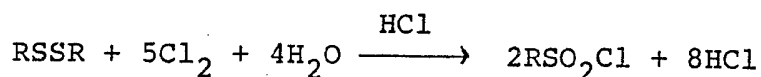
1/6 bis 1/3 kontinuierlich zur Dekantierung abgezweigt wird. Man erzeugt auf diese Weise eine kräftige Bewegung, die die Trennung in zwei Phasen verhindert, bevor die Flüssigkeit die Dekantierungszone nicht erreicht hat.

Gleichzeitig kann es zweckmässig sein, eine sehr feine Emulsion durch Zugabe eines oberflächenaktiven Mittels zu erzeugen. Dieses kann unter irgendwelchen der bekannten Gruppen von oberflächenaktiven Mitteln ausgewählt werden, insbesondere aus den kationischen oder nichtionischen, beispielsweise kann es unter den quaternären Sulfonium- oder Ammoniumsalzen oder Polyoxyalkylenverbindungen ausgewählt werden, die in einem chlorwasserstoffsäuren Medium aktiv sind. Im Hinblick auf die bei dem Verfahren umzusetzenden Reaktionsteilnehmer muss in jedem Fall der chemischen Natur dieses Mittels Rechnung getragen werden. So sind die durch Chlor zerstörbaren oberflächenaktiven Mittel geeignet, da sie eine Emulgierung der Disulfid-Wasser-HCl-Mischung vor der Chlorierung erlauben und dann nach und nach während dieser Reaktion verschwinden, wodurch die Gefahr einer späteren Emulgierung des Alkylsulfochloridproduktes vermieden wird, da es ja gerade von der wässrigen Phase abgetrennt werden soll. Solche Mittel sind unter den quaternären Ammoniumverbindungen und Polyoxyalkylenverbindungen zu finden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Mercaptans als oberflächenaktives Mittel, beispielsweise eines Polyäthoxymercaptans oder Docecylmercaptans, das im Verlaufe der Reaktion zu Zwischenprodukten führt, die die Herstellung bzw. Abtrennung des Sulfochlorids nicht stören. Wenn dieses oberflächenaktive Mittel in dem hergestellten Sulfochlorid verbleibt, stört es die Reinigung desselben nicht, da es ein viel grösseres Molekulargewicht hat.

In jedem Falle wirkt sich die Zugabe einer solchen Substanz nicht nachteilig auf die Reinheit des hergestellten Alkylsulfonylchlorides aus, da eine sehr geringe Menge an oberflächenaktivem Mittel in der Grössenordnung von 0,001 bis

0,1 % ausreichend ist.

Wie die bekannten Verfahren, wird auch das erfindungsgemässe Verfahren bei Temperaturen von etwa -10° bis $+60^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0° und 20°C , und insbesondere zwischen 5° und 10°C , durchgeführt. Die Reaktion erfolgt bei atmosphärischem Druck, jedoch kann es zweckmässig sein, unter einem Druck zu arbeiten, der mehrere bar erreichen kann, insbesondere wenn man einen leichten Überschuss an Chlor verwendet; bevorzugte Drücke liegen zwischen 1,1 bis 1,5 bar absolut. Obgleich eine stöchiometrische Menge Cl_2 in bezug auf das Disulfid ausreichend ist, das heisst 5 Mol Cl_2 pro 1 Mol RSSR gemäss der folgenden Reaktion



kann es zweckmässig sein, einen geringen Überschuss an Cl_2 , der 5 % nicht übersteigt, in bezug auf die stöchiometrische Menge zu verwenden. Im Gegensatz hierzu ist es empfehlenswert, mit einem Überschuss an Wasser, das heisst mit der ein- bis vierfachen, durch die obige Gleichung angegebenen Menge, zu arbeiten, wobei 1,1- bis 3-fache Mengen besonders geeignet sind, welche 4,4 bis 12 Mol H_2O pro Mol Disulfid entsprechen.

Bevorzugte Konzentrationen für HCl in der wässrigen Phase liegen zwischen 10 bis 45 %, insbesondere zwischen 25 bis 37 %.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens umfasst, wie alle bekannten Vorrichtungen, ein oder mehrere Reaktionsgefässe, dessen Ausgang bzw. deren Ausgänge mit einem Kühlsystem verbunden sind, und stromabwärts in bezug auf dieses Kühlsystem eine Vorrichtung zur Trennung durch Dekantierung; weiterhin sind Vorrichtungen vorgesehen, um einen Teil der im Anschluss an die Trennung wieder-

gewonnenen Chlorwasserstoffsäure zurückzuführen. Gemäss der Erfindung ist diese Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass sich vor dem Reaktionsgefäss eine Emulgierungsvorrichtung befindet, deren Auslass mit dem Einlass des Reaktionsgefässes verbunden ist. Das Zuführungssystem zu der Emulgierungsvorrichtung umfasst eine Zuleitung für das organische Disulfid und eine Zuführung für Wasser und/oder die wässrige HCl-Lösung, die von einem Rückführungsstrom der Wiedergewinnung von HCl herrührt.

Vorzugsweise besteht der Auslass für die Emulsion am Boden der Emulgierungsvorrichtung aus einer verzweigten Rohrleitung, wobei diese Rohrleitung mit dem oberen Teil des Reaktionsgefässes in Verbindung steht.

Die beigegefügte einzige Figur dient der Erläuterung und nicht der Beschränkung und stellt in schematischer Weise eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens dar.

In der Zeichnung bedeutet 1 eine Emulgierungsvorrichtung mit einem Rührer 2, der beispielsweise ein Turbomischer sein kann. Die Ausgangsstoffe werden kontinuierlich in die Emulgierungsvorrichtung eingeführt, das Disulfid über die Leitung 3, die Chlorwasserstoffsäurelösung oder das Wasser über Leitung 4; mit Hilfe der Rührvorrichtung 2 werden diese Stoffe heftig gemischt, so dass man eine feine Emulsion erhält. Um die Emulgierung noch wirksamer zu gestalten, ist eine Pumpe 5 vorgesehen, die kontinuierlich Flüssigkeit vom Boden der Vorrichtung entnimmt und diese über Leitung 6 wieder in den oberen Teil der Emulgierungsvorrichtung pumpt.

Eine Pumpe 7 befördert kontinuierlich festgelegte Mengen der Emulsion von 1 über Leitung 8 in den oberen Teil des Reaktionsgefässes 9, wo gleichzeitig über die Rohrleitung 12 das Chlor zugeführt wird. Das Reaktionsgefäss 9 ist mit einem doppelten Kühlmantel 11 und einem Rührer 10 ausgestattet.

Die Reaktion findet wenigstens zum überwiegenden Teil im Reaktionsgefäss 9 statt, dessen Inhalt auf konstant bleibender Höhe gehalten, und das kontinuierlich über Leitung 14 mittels Pumpe 15 evakuiert wird. Die Reaktionsmischung wird dann durch die Rohrleitungen 17 eines Wärmeaustauschers 16 geführt, der für eine rasche Zirkulation ausgelegt ist und die Trennung des Sulfochloridproduktes verhindert und den Wärmeaustausch begünstigt. Nachdem die Temperatur auf den gewünschten Wert gebracht worden ist und die Reaktion in diesem Wärmeaustauscher 16-17 abgeschlossen werden konnte, wird die Flüssigkeit über Leitung 18 in ein erstes Dekantiergefäss 19 geführt, dessen Boden über Leitung 21 mit einem Auffanggefäss 23 für das Sulfochloridprodukt verbunden ist.

Um das Reaktionsmedium im Zustand einer homogenen Emulsion zu halten, die nicht die Neigung zeigt, sich im Wärmeaustauscher 16-17 in zwei Phasen zu trennen, ist eine kräftige Rezirkulation vorgesehen durch die Abzweigung 38 vor dem Einlass zu dem ersten Dekantiergefäss 19. Auf diese Weise wird ein relativ geringer Teil der Flüssigkeit, die über Leitung 18 ankommt, in das Dekantiergefäss 19 eingeführt; der grössere Teil, etwa $\frac{5}{6}$ bis $\frac{2}{3}$, wird über Leitung 38 in die Leitung 14 oder in das Reaktionsgefäss 9 eingespeist und unter der Wirkung der Pumpe 15 wieder in den Wärmeaustauscher 16-17 geführt.

Aus dem oberen Teil des Dekantiergefässes 19 steigt die obere flüssige Phase in ein zweites Dekantiergefäss 20, wo die Abtrennung des Sulfochlorids abgeschlossen wird; vom Boden des Gefässes 20 wird das Produkt über Leitung 22 in das gemeinsame Auffanggefäss 23 geführt. Dieses zweite Dekantiergefäss 20 wird unter einem gewissen Unterdruck gehalten mit dem Ziel, das HCl-Produkt, das in der wässrigen Lösung enthalten ist, zu entgasen und die Säurekonzentration der wässrigen Lösung zu senken; in der Praxis eignet sich ein geeigneter Unterdruck zwischen 10 und 500 Millibar, und

die Konzentration der Lösung beträgt nach der HCl-Entgasung etwa 25 bis 35 %.

Die Gase und Dämpfe, die auf diese Weise durch Entgasen im Dekantiergefäß 20 anfallen, werden über Leitung in den oberen Teil eines Saugstrahlwäschers 26 geführt, dessen Absorptionswasser durch Rohrleitung 27 gepumpt wird und die Rolle eines Flüssigmotors spielt. Die technische HCl-Säure, die auf diese Weise in der Vorrichtung 26 erhalten wird, wird einem Auffanggefäß 29 gesammelt, während eine Fraktion über Leitung 30 zu einem Verdampfer 31 abgezweigt werden kann, um gereinigt zu werden, von wo aus die gereinigte HCl dann in dem Auffanggefäß 32 aufgenommen wird.

Die wässrige Phase, deren HCl-Konzentration erniedrig worden ist, und die das Dekantiergefäß 20 verlässt, fließt über Leitung 24 und 37 für die teilweise Rückführung in den Rezirkulierungskreislauf 38-14-15-16-17-18 in den Ansaugbereich der Pumpe 15 und/oder zum Eingang des Reaktionsgefäßes 9; der Rest der Flüssigkeit wird über die Leitungen 24' und 33 zu einer Reinigungs- und Neutralisierungsvorrichtung 36 geführt.

In dem Fall, in dem die Gewinnung von Methansulfonsäure in Betracht gezogen wird, wird eine Abzweigung in der Leitung 24' vorgesehen, um Lösung zu entnehmen, die anschliessend durch eine Hydrolysevorrichtung für das Methylsulfochlorid zur Herstellung von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ geführt wird.

Das Bezugszeichen 36 bezeichnet global eine Neutralisierungsvorrichtung für sämtliche gasförmigen und flüssigen Abflüsse aus den verschiedenen Teilen der Vorrichtung.

Ausführungsbeispiel

Das nachfolgende, die Erfindung nicht beschränkende Beispiel erläutert den Betrieb einer Pilotanlage, die gemäss der obigen Beschreibung konzipiert worden ist.

BeispielKontinuierliche Herstellung von Methylsulfochlorid

In eine Emulgiervorrichtung 1 aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 60 l wird über Leitung 3 eine konstante Menge Disulfid CH_3SSCH_3 mit einer Geschwindigkeit von 2,5 kg pro Stunde, das heisst 26,5 Mol/h, und über Leitung 4 eine wässrige 25 %ige HCl-Lösung in einer Menge von 5,7 kg/h Wasser, das heisst 317 Mol H_2O /Stunde, zugeführt. Die Wassermenge ist in bezug auf das Disulfid die dreifache stöchiometrische Menge. Es wird bei Umgebungstemperatur gearbeitet. Die Pumpe 5 befördert 1000 Liter/h, wodurch eine kräftige Vermischung der flüssigen Mischung erfolgt, wobei der Inhalt der Emulgierungsvorrichtung 17 mal rezirkuliert wird ($1000 : 60 = 16,66$). Man erhält auf diese Weise eine feine und stabile Emulsion, deren Tröpfchen zu 80 % Durchmesser von 1 bis 20 Mikron aufweisen. Abgesehen vom HCl, besteht die Zusammensetzung dieser Emulsion aus 31,5 Gew.-% CH_3SSCH_3 und 68,5 Gew.-% H_2O . Das Reaktionsgefäss 9 besteht aus Stahl und ist innen mit Glas ausgekleidet und hat eine Kapazität von 100 l. Die Pumpe 7 befördert 8,25 kg Emulsion pro Stunde in das Reaktionsgefäss; gleichzeitig werden über Leitung 12, die mit einem Verteiler ausgestattet ist, stündlich 9,4 bis 9,7 kg gasförmiges Chlor direkt in die Flüssigkeit zugeführt; die erste Zahl entspricht der stöchiometrischen Menge, während die zweite Zahl einen Überschuss von 3 % repräsentiert.

Der mit drei Rührblättern ausgestattete Rührer 10 dreht sich mit einer Geschwindigkeit von 150 Umdrehungen pro Minute.

Die Temperatur der Reaktionsmischung wird im Reaktionsgefäss 9 zwischen 7° und 10°C gehalten, indem eine Flüssigkeit mit

einer Temperatur von -8°C durch den Doppelmantel 11 zirkuliert wird.

In dem Reaktionsgefäß 9 wird ein Druck von 1,5 bar absolut aufrechterhalten. Der röhrenförmige Wärmeaustauscher 16-17 aus Stahl, der mit Glas ausgeschlagen ist, hat eine Nutzkapazität von 60 l; ihm wird über Pumpe 15 vom Reaktionsgefäß 9 eine Menge von 6 bis 8 m^3/h Reaktionsmischung zugeführt, die er auf einer Temperatur von 5 bis 10°C hält. Eine Fraktion von 1 bis 2 m^3 , das heisst $1/6$ bis $1/3$ dieser Menge, wird in das Dekantiergefäß 19 abgezweigt, während der Rest der Reaktionsmischung durch Rezirkulierung über 38-14-15-16-17-18 bewegt wird, wobei dieser Teil der Reaktionsmasse zum Teil unterhalb, und zum Teil oberhalb des Reaktionsgefäßes 9 in das System zurückgeführt wird.

Die Mischung wird dann einer Trennung in den beiden Dekantiergefäßen 19 und 20 unterzogen, die in Reihe angeordnet sind, und in das Auffanggefäß 23 wird Sulfochloridprodukt abgeben, bei einer Menge von 5,65 bis 5,80 kg/h, was einer Ausbeute von 92,5 bis 95 % entspricht.

Die Chlorwasserstoffsäure, die aus der gasförmigen Phase des Dekantiergefäßes 20 erhalten, in Vorrichtung 31 gereinigt und im Auffanggefäß 39 gesammelt wird, wird zum Teil über Leitung 35 zu der Emulgiervorrichtung 1 zurückgeführt. Auf diese Weise erhält man die wässrige Chlorwasserstofflösung für die oben beschriebene Herstellung der Emulsion.

2 bis 8 kg pro Stunde wässrige Flüssigkeit aus dem Dekantiergefäß 20 werden über die Leitungen 24-24'-33 einer Reinigung zugeführt, während der Rest in den Reaktionskreislauf zurückgeführt wird.

Die Umwandlung des Ausgangsdisulfides erfolgt praktisch vollständig.

Das erhaltene Rohprodukt hat die folgende Zusammensetzung:

Methylsulfochlorid	98 bis 98,5 %
HCl	1 bis 1,5 %
Methylsulfonsäure	ca. 0,5
Dimethyldisulfid	Spuren

Nach der Destillation erhält man das Methylsulfochlorid in einer Reinheit von 99,8 %, welches nicht mehr als 0,18 % HCl und 100 ppm Disulfid enthält.

Die Erfindung umfasst gleichzeitig auch die Gewinnung von Methylsulfonsäure, das als Nebenprodukt in der beim Verfahren anfallenden wässrigen Chlorwasserstoffphase anwesend ist.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkylsulfochloriden durch Einwirkung von Chlor auf die in bezug auf den Alkylrest entsprechenden Dialkyldisulfide in Gegenwart von Wasser oder einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure, bei welchem man zunächst kontinuierlich eine Emulsion des Dialkyldisulfids mit Wasser und/oder der Chlorwasserstoffsäurelösung herstellt und man anschliessend, ebenfalls kontinuierlich, das Chlor in die gebildete Emulsion einführt, gekennzeichnet dadurch, dass die Emulsionströpfchen Durchmesser unterhalb 100 Mikron aufweisen.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Emulsionströpfchen Durchmesser aufweisen, die 20 Mikron nicht übersteigen.
3. Verfahren nach den Punkten 1 oder 2, bei welchem die Emulsion durch mechanische Bewegung gebildet wird, gekennzeichnet dadurch, dass diese Bewegung durch die kontinuierliche Rezirkulierung des Reaktionsmediums zwischen einer Reaktionszone und einer Dekantierungszone erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, dass dem Medium eine geringe Menge eines tensioaktiven Mittels hinzugefügt wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, dass die Herstellung der Emulsion und die Reaktion mit dem Chlor in zwei verschiedenen Zonen erfolgen, wobei die Emulsion kontinuierlich aus ihrer Herstellungszone (1) in die Chlorierungszone (9) überführt wird.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, bei welchem die Reaktionszone (9) kontinuierlich verlassende Reaktions-

mischung, wo sie bewegt wird, durch ein Abkühlungssystem (16-17) hindurchgeführt wird, gekennzeichnet dadurch, dass die Durchführung mit einer solchen Geschwindigkeit erfolgt, dass im Verlauf der Abkühlung keine Phasentrennung auftritt.

7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, dass ein beträchtlicher Anteil des Reaktionsmediums zwischen der Reaktionszone und der Dekantierungszone einer kontinuierlichen Rezirkulation unterworfen wird.

8. Verfahren nach Punkt 6, bei welchem das das Abkühlungssystem verlassende Reaktionsgemisch einer Dekantierung unterworfen wird, gekennzeichnet dadurch, dass diese in mindestens zwei verschiedenen Gefässen (19, 20) erfolgt, von denen das zweite (20) unter erniedrigtem Druck gehalten wird.

9. Verfahren nach Punkt 8, umfassend die Rückführung eines Teils der wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung zu der Abkühlungszone (16-17), gekennzeichnet dadurch, dass diese Lösung aus der oberen flüssigen Phase abgezogen und in dem zweiten Behälter (20) dekantiert wird, und ihre Rückführung (24-37) über die Saugwirkung einer mit dem Reaktionsgefäss (9) verbundenen Pumpe (15), wodurch die Ströme zu dem Abkühlungssystem (16-17) befördert werden, erfolgt.

10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, bei welchem die dekantierte Chlorwasserstoffsäure wiederverwendet wird, gekennzeichnet dadurch, dass diese Säure durch Entgasung der wässrigen Phase in dem bei Unterdruck arbeitenden Dekantiergefäss (20) erhalten und dann einer Reinigung (26-30-31) unterworfen wird, bevor sie in die Emulsionszone (1) befördert wird (39-35).

11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 10, gekennzeichnet dadurch, dass das hergestellte Alkylsulfochlorid Methylsulfochlorid ist.
12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, dass die nach der Reaktion in der Chlorwasserstoffsäurelösung anwesende Alkylsulfonsäure durch Hydrolyse während der Zuleitung (24') zur Reinigung gewonnen wird.
13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangegangenen Punkte, umfassend ein Reaktionsgefäß (9), einen Wärmeaustauscher (16-17) stromabwärts vom Reaktionsgefäß, und eine nach dem Wärmeaustauscher angeordnete Dekantiervorrichtung (19), gekennzeichnet dadurch, dass vor dem Reaktionsgefäß (9) eine Emulgierungsvorrichtung (1) angeordnet ist, deren Auslass (8) mit dem Einlass zum Reaktionsgefäß verbunden ist.
14. Vorrichtung nach Punkt 13, gekennzeichnet dadurch, dass die Dekantiervorrichtung mindestens zwei Dekantiergefäße (19, 20) umfasst, die in Reihe angeordnet sind, und von denen das zweite Gefäß (20) so ausgelegt ist, dass es bei Unterdruck arbeitet.
15. Vorrichtung nach Punkt 13 oder 14, gekennzeichnet dadurch, dass der Kreis zwischen dem Reaktionsgefäß (9), dem Dekantiergefäß (19) und dem Wärmeaustauscher (16-17) einen Rezirkulierungskreislauf (38-14-15-16-17-18) umfasst, mit dem man sehr schnell den Hauptanteil des Reaktionsmediums zirkulieren kann, von welchem nur eine Fraktion kontinuierlich in das Dekantiergefäß (19) abgezweigt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

