



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 265 594 6	(22)	24.07.84	(44)	27.03.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Bakucz, Miklós, Dipl.-Ing., Hornyák, József, Dipl.-Ing.; Nagy, Lajos, Dipl.-Ing.; Pelyva, Jenő; Sebök, Dezső, Dr.; Söptei, Csaba, Dipl.-Ing.; Tömördi, Elemér, Dipl.-Ing.; Vecsey, István K., Dipl.-Ing.; Damján, János, Dipl.-Ing.; HU

(73) Nitrokémia Ipartelepek, 8184 Füzfőgyártelep, Pf. 45, HU

(54) Verfahren zur Herstellung von Perchlormethylmercaptan

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perchlormethylmercaptan durch Chlorierung vom Kohlenstoffdisulfid in einem wäßrigen Medium. Erfindungsgemäß werden die Ausgangsstoffe und das Chlorgas unter atmosphärischem oder erhöhtem Druck bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Kohlenstoffdisulfids in das in ständigem Umlauf gehaltene schwefelsäure- und salzsäurehaltige wäßrige Katalysatormedium eingeführt. Die Reaktionspartner werden durch verstärktes Rühren oder durch Druckerhöhung in dem wäßrigen Medium adsorbiert. Nach Ablauf der Reaktion wird aus dem Reaktionsgemisch die organische Phase abgetrennt und zweckmäßig durch Wasserdampfdestillation fraktioniert. Das wäßrige Medium wird als Katalysator in den Reaktionsvorlauf zurückgeführt. Gegenüber bekannten Verfahren werden eine Verringerung der Unfallgefahr und eine Beschleunigung der Reaktion erreicht.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Perchlormethylmercaptan durch Chlorierung von Kohlenstoffdisulfid in einem wäßrigen Medium **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Ausgangsstoffe und das Chlorgas unter atmosphärischem oder erhöhtem Druck bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Kohlenstoffdisulfids in das in ständigem Umlauf gehaltene schwefelsäure- und salzsäurehaltige wäßrige Katalysatormedium einführt, sondern die Reaktionspartner durch Steigerung der Intensität des Rührens oder Anwendung eines erhöhten Druckes in dem wäßrigen Medium adsorbiert, nach Ablauf der Reaktion die organische Phase aus dem Reaktionsgemisch abtrennt und zweckmäßig durch Wasserdampfdestillation fraktioniert und schließlich das wäßrige Medium als Katalysator in den Reaktionsvorlauf zurückführt.

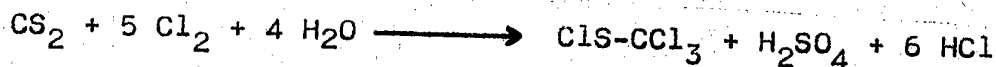
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Perchlormethylmercaptan.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Perchlormethylmercaptan — oder Trichlormethylsulfonylchlorid — ist ein wichtiges Zwischenprodukt, welches bei der Herstellung von fungiziden, bakteriziden und germiziden Mitteln, Schmierölzusatzstoffen, Bodendesinfektionsmitteln oder Arzneimitteln Verwendung finden kann.

Bei einem häufig angewendeten Verfahren wird Kohlenstoffdisulfid in einem wäßrigen Medium chloriert, wobei als Zwischenprodukt infolge einer oxydativen und hydrolytischen Zersetzung Schwefelsäure und Salzsäure gebildet werden, welche als Nebenprodukte verwendet werden können. Die Reaktion kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden.



Die Nebenprodukte können von dem gewünschten Produkt einfach getrennt werden. Es werden nämlich zwei Phasen — eine saure-wäßrige Phase und eine, außer dem erhaltenen Perchlormethylmercaptan auch das als Ausgangsstoff eingesetzte Kohlenstoffdisulfid und das infolge einer Überchlorierung gebildete Kohlenstofftetrachlorid enthaltende organische Phase — gebildet. Die letzteren Verbindungen können von Perchlormethylmercaptan auf Grund des großen Siedepunktunterschiedes getrennt werden.

Die Herstellung von Perchlormethylmercaptan in einem wäßrigen Medium wird auch in der FR-PS 1 437 908 beschrieben. Hier wird die Rolle und Wichtigkeit der Salzsäure bei der Chlorierung des Kohlenstoffdisulfids in wäßrigem Medium betont. Die Geschwindigkeit der Chlorierung und die Ausbeute hängen von der Anfangskonzentration der Salzsäure ab. Als optimale Salzsäurekonzentration wird der Bereich von 15–20% bezeichnet. Mehrwertige Metalle (z. B. Blei, Cobalt, Nickel usw.) und Emulgierungsmittel erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ausbeute beträgt 88%, die Reinheit des Produktes 95%. In der US-PS 3 993 696 ist ein kontinuierliches Verfahren beschrieben. Nach diesem Verfahren ist die Anfangskonzentration der Schwefelsäure 40%, die Verweilzeit im Reaktor beträgt 3,5 Stunden. Es wird eine Ausbeute von 78,4% erreicht. Die wäßrige Phase wird durch Destillation in Schwefelsäure getrennt.

Nach der DE-PS 2 156 329 werden bei einem kontinuierlichen Verfahren in einen 3m langen Rohrreaktor Wasser, Kohlenstoffdisulfid und Chlor kontinuierlich eingeführt. Die Ausbeute beträgt 89,5%, die Raum-Zeit-Ausbeute 28,8 kg/100l/ Stunde.

Nach den bekannten Verfahren wurde der folgende Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Reaktionstemperatur und der Ausbeute festgestellt: bis 30°C wird die Reaktionsgeschwindigkeit größer, über 30°C wird die Reaktion langsamer und über 40°C findet praktisch keine Perchlormethylmercaptanbildung mehr statt. Aus diesem Grunde wird die Chlorierung bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt. Die Umsetzung ist in der Praxis kompliziert, weil die während der Reaktion gebildete Wärmemenge den üblichen Wert übertrifft (160 Kal/Mol). Die gebildete große Wärmemenge muß bei niedriger Temperatur abgeführt werden, was die Ausbildung und Inbetriebhaltung eines Kühlsystems und eine proportionale Vergrößerung der eingebauten Kühlfläche erfordert. Die Wärmeabfuhr ist auch mit Schwierigkeiten verbunden, weil das Medium korrosiv für die Apparatur ist und die einsetzbaren Materialien eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Aus diesem Grund müssen größere Einrichtungen eingesetzt werden. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß große Mengen von äußerst feuergefährlichen und gesundheitsschädlichen Materialien gleichzeitig aufgearbeitet und behandelt werden müssen. Neben der Hauptreaktion findet auch eine Überchlorierung statt. Die Menge des hierbei gebildeten Kohlenstofftetrachlorids ist dem Konversionsgrad proportional. Um eine Überchlorierung zu vermeiden, wird die Chlorierung nur bis zu einem niedrigen Chlorierungsgrad durchgeführt, und ein Teil des Kohlenstoffdisulfids wird in die Reaktion zurückgeführt. Das unreaktierte Kohlenstoffdisulfid wird durch Destillation zurückgewonnen. Bei der Destillation bzw. Vakuumdestillation stellt die Anwesenheit von Luft wegen der niedrigen Selbstentzündungstemperatur (98°C) eine potentielle Feuergefahr dar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Perchlormethylmercaptan und die Behebung der aufgeführten Nachteile der bekannten Verfahren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die Geschwindigkeit der Chlorierung von Kohlenstoffdisulfid in einem wäßrigen Medium unter bestimmten Bedingungen proportional zur Steigerung der Temperatur anwächst. Die Geschwindigkeit wird durch einen physikalischen und einen chemischen Vorgang beeinflusst. Der physikalische Vorgang ist das Auflösen von gasförmigem Chlor in der wäßrigen und organischen Phase. Der chemische Vorgang ist die durchzuführende Reaktion. Bei einer Temperatur oberhalb 30°C wird die Löslichkeit des Chlorgases in dem wäßrigen Medium geringer, was eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Es wurde gefunden, daß bei Erhöhung der Reaktionstemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit deshalb herabgesetzt wird, weil das Chlorgas in dem wäßrigen Medium nicht mehr lösbar ist. Falls es gelingt, die Löslichkeit aufrechtzuerhalten, wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur größer. Mit Rücksicht darauf, daß bei der Umsetzung die Berührung von drei verschiedenen Phasen bzw. die Umsetzung von in drei verschiedenen anwesenden Substanzen notwendig ist, muß zwecks besserer Berührung der Reaktionskomponenten ein gutes Rühren erfolgen. Dies kann mit Hilfe von mechanischen Rührern, Turbinenrührern, Zentrifugalpumpen, Vibrationsrührern, in

Röhren durch turbulente Strömung, Ultraschallerregern oder anderen ähnlichen Einrichtungen bzw. Kombinationen davon durchgeführt werden.

Es ist zweckmäßig, das Verfahren in einem kontinuierlichen System durchzuführen, in welchem das Material in einer geeigneten Einrichtung kontinuierlich vorwärtsdringt und dabei eine intensive effektive Vermischung erfährt. Anstatt eines intensiven Rührens kann ein Überdruck oder eine Kombination der beiden Maßnahmen verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Perchlormethylmercaptan durch Chlorierung von Kohlenstoffdisulfid in wäßrigem Medium, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Ausgangsstoffe und das Chlorgas unter atmosphärischem oder erhöhtem Druck bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Kohlenstoffdisulfids in das in ständigem Umlauf gehaltene, schwefelsäure- und salzsäurehaltige wäßrige Katalysatormedium einführt, sodann die Reaktionspartner durch Steigerung der Intensität des Rührers oder Anwendung eines erhöhten Druckes in dem wäßrigen Medium adsorbiert, nach Ablauf der Reaktion die organische Phase aus dem Reaktionsgemisch abtrennt und zweckmäßig durch Wasserdampfdestillation fraktioniert und schließlich das wäßrige Medium als Katalysator in den Reaktionsvorlauf zurückführt.

Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Verhältnis zu den bekannten Verfahren bei einer erhöhten Temperatur gearbeitet wird, wird die Reaktionsgeschwindigkeit größer und die Verweilzeit im Reaktor kürzer. Das kontinuierliche Verfahren kann deshalb auch in kleineren Apparaturen durchgeführt werden. Unter Anwendung von kleineren Reaktoren ist eine geringere Materialmenge in der Apparatur anwesend. Da die Reaktion bei höherer Temperatur durchgeführt wird, kann zur Kühlung auch Wasser dienen, so daß sich die Einschaltung von besonderen Kühleinrichtungen erübrigt. Wegen der größeren Reaktionsgeschwindigkeit muß nur eine geringere Menge von feuergefährlichen Substanzen gleichzeitig behandelt werden, so daß die Feuer- und Gesundheitsgefahr verringert werden.

Ein weiterer Vorteil der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit besteht darin, daß die Verweilzeit der Reaktionspartner im System kurz ist, so daß das Risiko einer Überchlorierung auf ein Minimum vermindert wird.

Ausführungsbeispiele

Weitere Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen ohne den Schutzzumfang auf diese Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einem 1,5l großen, mit einem intensiven Saugrührer versehenen Kolben werden 76g Kohlenstoffdisulfid, 570ml Wasser und 500ml einer 12% Schwefelsäure und 26,7% Salzsäure enthaltenden sauren Lösung eingewogen. Der Kolben ist mit einem bis unter das Flüssigkeitsniveau hinabreichenden Gaseinleitungsrohr ausgerüstet. Auf das Entlüftungsrohr des sorgfältig verschlossenen Kolbens wird zwecks Nachweis der den Kolben verlassenden nichtreagierten Gase ein mit Wasser gefüllter Blasenbildner installiert. Durch den mit einer hohen Umdrehungszahl arbeitenden Saugrührer werden aus dem Gasraum des Kolbens die Gasblasen in die Flüssigkeit zurückgetragen, wodurch eine intensive Berührung zwischen der Gas- und der Flüssigkeitsphase erreicht wird. Eine stöchiometrisch berechnete Menge (354,5g) von Chlorgas wird unter Kühlung mit einer solchen Geschwindigkeit eingeleitet, daß kein erheblicher Chlorgasdurchbruch stattfindet. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird durch Kühlung unter 30°C gehalten. Die notwendige Chlormenge kann innerhalb von etwa 3 Stunden eingeleitet werden. Am Ende der Reaktion und nach Beendigung des Rührens bildet das Reaktionsgemisch zwei Phasen. Ausbeute 81%.

Das erhaltene Produkt enthält 3,1% unreaktiertes Kohlendisulfid, 5,3% des aus der Überchlorierung stammenden Kohlenstofftetrachlorids und 0,4% andere Verunreinigungen.

Beispiel 2

In den im Beispiel 1 beschriebenen Apparat werden 76g Kohlenstoffdisulfid, 325ml Wasser und 750ml einer 12% Schwefelsäure und 26,7% Salzsäure enthaltenden sauren Lösung eingewogen. Unter Kühlung werden bei 30°C innerhalb von 50 Minuten 200g Chlorgas eingeleitet. Nach der Phasenabtrennung werden 127g (73,92%) Perchlormethylmercaptan, 24,98% Kohlenstoffdisulfid und 0,76g Kohlenstofftetrachlorid erhalten. Die auf das Chlor gezogene Ausbeute beträgt 89,55%. Durch die partielle Chlorierung kann die Ausbeute verbessert, die aus der Überchlorierung stammende Kohlenstofftetrachloridmenge vermindert und die Geschwindigkeit der Perchlormethylmercaptanbildung auf das etwa 2,2fache erhöht werden. Das chlorierte Rohgemisch wird durch Wasserdampfdestillation aufgearbeitet. Bei der Wasserdampfdestillation werden 36g eines Vorlaufes (Kohlenstoffdisulfidgehalt 85%) und 86g eines Perchlormethylmercaptanhauptdestillats erhalten. Der Perchlormethylmercaptangehalt des Hauptdestillats beträgt 98,2%.

Beispiel 3

In das Gasausleitungsrohr der Apparatur nach Beispiel 1 wird ein sich bei 50 KPa öffnendes Ventil installiert. In die Apparatur werden 76g Kohlenstoffdisulfid, 325ml Wasser und 750ml einer 12% Schwefelsäure und 26,7% Salzsäure enthaltenden sauren Lösung eingewogen. Bei einer Reaktionstemperatur von 35°C und unter einem Überdruck von 50 KPa werden innerhalb von 28 Minuten 200g Chlor umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt enthält 125g Perchlormethylmercaptan (73,1%), 25,8% Kohlenstoffdisulfid und 0,78% Kohlenstofftetrachlorid.

Ausbeute: 87,2% (auf das eingeleitete Chlor bezogen). Die Reaktionsgeschwindigkeit kann erhöht werden, indem man die Chlorierung unter Druck durchführt. Das Reaktionsgemisch kann nach der oben beschriebenen Weise durch periodische Wasserdampfdestillation aufgearbeitet werden.

Beispiel 4

Die kontinuierliche Chlorierung wird in einem, mit einem Rührer versehenen, in mehrere Kammern aufgeteilten Reaktor (Länge 2m, Durchmesser 200mm) durchgeführt. 13,0kg/Stunde Kohlenstoffdisulfid, 42,5kg/Stunde Chlor, 69kg/Stunde Wasser und als Katalysator 400kg/Stunde einer 12% Schwefelsäure und 26,7% Salzsäure enthaltenden sauren wäßrigen Lösung werden in den unteren Teil des Reaktors eingeleitet. Das den Reaktor verlassende Gemisch von saurem Wasser und einer organischen Phase wird auf einem Separator getrennt. Der Hauptteil der Säure wird nach Erwärmen in den Reaktor als Katalysator zurückgeführt. Die den Reaktor verlassende organische Phase (24,96kg/Stunde) enthält 83,2% Perchlormethylmercaptan, 15% Kohlenstoffdisulfid, 1,15% Kohlenstofftetrachlorid und 0,65 andere Verunreinigungen. Das chlorierte Reaktionsgemisch wird in die Mitte einer Rektifizierungskolonnen eingeführt. Der Kohlenstoffdisulfidgehalt des

Produktes wird mit Hilfe des am unteren Teil der Kolonne zugegebenen Wasserdampfes und des am Kopfteil gebildeten Rückflusses entfernt. Es werden 19,95 kg/Stunde Perchlormethylmercaptan erhalten (Reinheitsgrad: 94%). Das durch Destillation entfernte Kohlenstoffdisulfid wird in den Reaktionsvorlauf zurückgeführt.