



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220023
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 16 06 81
(21) (PV 4481-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 10 85

(51) Int. Cl.³
C 07 C 149/10
C 07 C 149/12

(75)

Autor vynálezu

KUTIL BEDŘICH ing., ČUDA JAROSLAV, SIMANDL JAROSLAV ing.,
LORENC JOSEF, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy dibenzylsulfidu nebo dibenzyldisulfidu

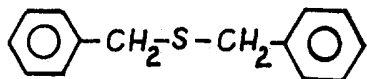
1

Způsob přípravy dibenzylsulfidu nebo dibenzyldisulfidu podle vynálezu je dvoustupňový. V prvním stupni reaguje benzylchlorid s přebytkem sulfidu nebo disulfidu a po oddělení produktu kondenzuje nezreagovaný přbytek sulfidu nebo disulfidu s přebytkem benzylchloridu. Vzniklý produkt s přebytkem benzylchloridu se přidá k další kondenzaci.

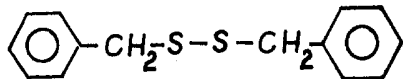
Dibenzylsulfidu se používá pro výrobu dibenzylsulfoxidu — inhibitoru koroze a dibenzyldisulfidu jako přísady do minerálních olejů.

2

Vynález se týká způsobu přípravy dibenzylsulfidu vzorce



nebo dibenzyldisulfidu vzorce



Dibenzylsulfid, který slouží jako polotovár pro výrobu dibenzylsulfoxidu, známého inhibitoru koroze při moření oceli, se průmyslově vyrábí reakcí benzylchloridu s vodným roztokem sirníku sodného při 70 až 90 stupních Celsia za přítomnosti emulgátorů anionaktivního nebo neionogenního charakteru nebo s výhodou tzv. katalyzátorů fázového přenosu. Podobně se reakcí vodného roztoku disulfidu sodného s benzylchloridem za přítomnosti uvedených látek vyrábí dibenzyldisulfid, používaný jako přísada do minerálních olejů.

Pro dosažení výtěžků přes 90 % a pro urychlení bimolekulárních heterogenních reakcí, se kromě emulgátorů nebo katalyzátorů fázového přenosu používá při kondenzacích jak sirník sodný, tak disulfid sodný v přebytku 5 až 30 % nad stechiometrický poměr. Tento přebytek se nepříznivě projevuje v průmyslové výrobě v tom, že odpadní louhy se po izolaci dibenzylsulfidu a dibenzyldisulfidu musí před vypuštěním do kanalizace asanovat, aby nedošlo při smísení s kyselými odpadními vodami k uvolnění prudce jedovatého sirovodíku. Likvidace se dá provádět srážením nerozpustných sirníků železa roztokem síranu železnatého, izolací kalů a jejich likvidací na skládce tuhých odpadních hmot. Tento způsob však neřeší totální likvidaci sirníku, a proto se nahrazuje rozkladem sirníků působením siřičitanu sodného v kyselém prostředí. Oba postupy jsou z ekonomického hlediska nevýhodné, protože přebytky sirníku sodného při výrobě dibenzylsulfidu a disulfidu sodného při výrobě dibenzyldisulfidu a náklady spojené s jejich likvidací zvyšují výrobní náklady obou výrobků. Tento nedostatek částečně řeší způsob likvidace, kdy se odpadní sirníkové vody rozkládají kyselinami a uvolněný sirovodík se jímá do vodného roztoku louhu sodného. Tím se sice sirník regeneruje pro další použití, ale tento způsob vyžaduje poměrně nákladné zařízení, protože rozklad je možno provést ve smaltovaném kotli nebo pogumované kádě a rovněž je náročné, na bezchybnou práci obsluhy a údržby, aby nedošlo k výronu prudce jedovatého sirovodíku do ovzduší.

Rozkladem sirníkových vod kyselinami se zvyšuje solnost odpadních vod a izolace po rozkladu uvolněné síry z odpadních vod po dibenzyldisulfidu je zdlouhavá a náročná na fyzické zatížení obsluhy.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy dibenzylsulfidu nebo dibenzyldisulfidu reakcí benzylchloridu s vodným roztokem sulfidu nebo disulfidu sodného v přítomnosti anionaktivních, neionogenních nebo kationaktivních tensidů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se reakce benzylchloridu s vodným roztokem sulfidu nebo disulfidu sodného provede nejprve s 5 až 50 procentním stechiometrickým přebytkem sulfidu nebo disulfidu sodného, vzniklý dibenzylsulfid nebo dibenzyldisulfid se z reakční směsi oddělí i izoluje, do reakční směsi, obsahující nezreagovaný přebytek sulfidu nebo disulfidu sodného se přidá 5 až 50% stechiometrický přebytek benzylchloridu a po oddělení dibenzylsulfidu nebo dibenzyldisulfidu se z reakční směsi odpustí spodní vodná vrstva, ke zbytku reakční směsi se opět přidá 5 až 50% stechiometrický přebytek sulfidu nebo disulfidu sodného a celý postup se cyklicky opakuje.

Způsobem výroby dibenzylsulfidu nebo dibenzyldisulfidu podle vynálezu se odstraňuje nutnost likvidace přebytečného nezreagovaného sirníku a disulfidu sodného, neboť se ve dvoustupňovém postupu výroby těchto produktů tyto látky kvantitativně využijí pro reakci s benzylchloridem. Z tohoto důvodu, a proto, že se nepoužívají další suroviny k likvidaci jejich přebytků, snižují se výrobní náklady, zkrátí se celková reakční doba a tím se zvyšuje i produktivita práce. Postupem podle vynálezu se podstatně zvýší bezpečnost práce, protože se odstraní nebezpečí případných exhalací jedovatého sirovodíku při likvidaci sirníku a disulfidu sodného v odpadních vodách.

Kvalita dibenzylsulfidu a dibenzyldisulfidu jsou zachovány, protože proti očekávání ani ve 2. fázi, kdy reaguje benzylchlorid v přebytku za přítomnosti volných alkálií, nedochází za uvedených podmínek ke zvýšené hydrolýze.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

Rozpuštěním 540 kg sirníku sodného 60% (4,149 kgmol 100% Na_2S) v 1000 l vody se připraví roztok, ve kterém se případný hydrosulfid sodný neutralizuje vypočteným množstvím louhu sodného v 5% přebytku. Roztok se kleruje do kondenzačního kotle, kde se k němu přidá 1,5 kg kvartérní amoniové soli získané z adduktu okta-decylaminu se 7 moly etylénoxidu alkylací dimethylsulfátem.

Při 75 až 85 °C se připustí 913 kg benzyl-

chloridu [7,216 kgmol] a po připuštění se udržuje míchání reakční směsi při této teplotě ještě 3 hodiny. Poté se nechá v klidu dělit a zkrácenou výtlační trubicí se natičká tavenina do krystalizátoru, ve kterém je předložena voda. Za míchání a chlazení vykřystaluje dibenzylsulfid, který se izoluje, promyje a použije ke zpracování na dibenzylsulfoxid. Louhy po izolaci je možno vypouštět přímo do kanalizace, protože neobsahují žádný sirník sodný.

Zbytek v kondenzačním kotli obsahuje část taveniny dibenzylsulfidu, vodný roztok chloridu sodného a cca 42 kg [0,541 kgmol] sirníku sodného. Ve 2. fázi se k tomuto roztoku přidá 0,5 kg uvedené kvartérní amoniové soli nebo jiného vhodného tensidu a za podmínek jako v 1. fázi se připustí 164 kilogramů benzylchloridu [1,298 kgmol].

Reakční teplota 75 až 85 °C se udržuje za míchání tak dlouho, až veškerý sirník sodný zreaguje. Reakční směs se opět nechá dělit a spodní vodná vrstva nereagující s octanem olovnatým se vypustí do kanalizace. V kondenzačním kotli zůstane tavenina dibenzylsulfidu s cca 27 kg nezreagovaného benzylchloridu. K tomuto podílu se přidá roztok sirníku sodného, ve kterém se opět louhem sodným v 5% přebytku zneutralizuje případný hydrogensulfid sodný a následuje kondenzace s benzylchloridem za podmínek uvedených v 1. fázi, tj. v přebytku sirníku sodného.

Ve 2. fázi zreaguje nadbytečný sirník sodný s přebytkem benzylchloridu a po oddělení je možno vypustit opět odpadní vody bez sirníku do kanalizace. Popsané výrobní cykly se neustále opakují. Z 913 kg benzylchloridu se získá 749 kg dibenzylsulfidu 100 %, který se jako vlhký produkt používá na výrobu dibenzylsulfoxidu, což je 97 proc. teorie.

Příklad 2

Rozpuštěním 540 kg sirníku sodného 60% [4,149 kgmol 100%] v 1000 l vody se připraví roztok, ve kterém se případný hydro-

gensulfid sodný zneutralizuje vypočteným množstvím louhu sodného v 5% přebytku. V tomto roztoku se rozpustí 140 kg síry [4,367 kgmol] a vzniklý roztok disulfidu sodného se kleruje do kondenzačního kotle, kde se k němu přidá 1,5 kg kvartérní amoniové soli podle příkladu 1 nebo jiného vhodného tensidu.

Při 75 až 85 °C se připustí 913 kg benzylchloridu [7,216 kgmol] a po připuštění se udržuje míchání reakční směsi při této teplotě ještě 3 hodiny. Poté se nechá v klidu dělit a zkrácenou výtlační trubicí se natičká tavenina dibenzylsulfidu do krystalizátoru, ve kterém je předložena voda nebo cca 15% roztok chloridu sodného. Za míchání a chlazení vykřystaluje dibenzylsulfid, který se izoluje, promyje a suší. Zbytek v kondenzačním kotli obsahuje část taveniny dibenzylsulfidu, vodný roztok chloridu sodného a cca 59 kg [0,541 kgmol] disulfidu sodného.

Ve 2. fázi se k tomuto roztoku přidá 0,5 kilogramu kvartérní amoniové soli podle příkladu 1 nebo jiného vhodného tensidu a za podmínek jako v 1. fázi se připustí 164 kilogramů benzylchloridu [1,298 kgmol].

Reakční teplota 75 až 85 °C se udržuje za míchání tak dlouho, až veškerý disulfid sodný zreaguje. V klidu se nechá reakční směs opět dělit a spodní vodná vrstva nereagující s octanem olovnatým se vypustí do kanalizace. V kondenzačním kotli zůstane tavenina dibenzylsulfidu s cca 27 kg nezreagovaného benzylchloridu. K tomuto podílu se přidá roztok disulfidu sodného a následuje kondenzace s benzylchloridem za podmínek uvedených v 1. fázi, tj. v přebytku disulfidu sodného. Ve 2. fázi zreaguje nadbytečný disulfid sodný s přebytkem benzylchloridu a po oddělení je možno opět vypustit do kanalizace. Popsané výrobní cykly se neustále opakují. Izolací a sušením se získá z 913 kg benzylchloridu 871 kg dibenzylsulfidu, což odpovídá 98 % teorie na benzylchlorid.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy dibenzylsulfidu nebo dibenzylsulfidu reakcí benzylchloridu s vodným roztokem sulfidu nebo disulfidu sodného v přítomnosti anionaktivních, neionogenních nebo kationaktivních tenzidů, vyznačený tím, že se reakce benzylchloridu s vodným roztokem sulfidu nebo disulfidu sodného provede nejprve s 5 až 50% stechiometrickým přebytkem sulfidu nebo disulfidu sodného, vzniklý dibenzylsulfid nebo dibenzylsulfid se z reakční směsi od-

dělí a izoluje, do reakční směsi, obsahující nezreagovaný přbytek sulfidu nebo disulfidu sodného se přidá 5 až 50% stechiometrický přbytek benzylchloridu a po oddělení dibenzylsulfidu nebo dibenzylsulfidu se z reakční směsi odpustí spodní vodná vrstva, ke zbytku reakční směsi se opět přidá 5 až 50% stechiometrický přbytek sulfidu nebo disulfidu sodného a celý postup se cyklicky opakuje.