

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

86988

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C07d 91/48

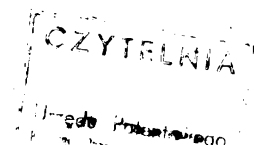
Zgłoszono: 15.10.73 (P. 165 921)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C07D 277/72

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976



Twórcy wynalazku: Stanisław Bogdał, Henryk Kuczyński, Stanisław Witek,
Henryk Szulc

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania 2-merkaptobenzotiazolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-merkaptobenzotiazolu, stosowanego jako przyśpieszcz wulkanizacji.

Dotychczas znanych jest szereg sposobów wytwarzania 2-merkaptobenzotiazolu. Jedne z nich polegają na kilku godzinnym wygrzewaniu w temperaturze powyżej 230°C i ciśnieniu około 70 atm równomolarnych ilości aniliny, siarki i dwusiarczku węgla, a reakcja syntezy przebiega według schematu 1. Wydzielający się odpadowy siarkowódór poddaje się spalaniu lub kieruje do innych syntez, zaś pozostałość poddaje się oczyszczaniu, po którym uzyskuje się gotowy produkt z wydajnością około 80%. Oprócz metody okresowej w skali przemysłowej stosuje się również metody ciągłe oparte na podobnych zasadach. Inne sposoby wytwarzania polegają na działaniu na 2-chloronitrobenzen siarczkami lub wielosiarczkami sodu i dwusiarczkiem węgla oraz ogrzewaniu takiej mieszaniny pod chłodnicą zwrotną w ciągu kilku godzin. W przypadku stosowania Na₂S₂ reakcja przebiega według schematu 2. Po skończonym ogrzewaniu masę reakcyjną poddaje się destylacji z parą wodną w celu usunięcia nadmiaru stosowanego dwusiarczku węgla i tworzącej się w niewielkich ilościach 2-chloroaniliny, zaś pozostałość zakwasza się kwasem solnym i oddziela z niej przez filtrowanie siarkę i merkaptobenzotiazol. Odfiltrowany produkt traktuje się ługiem sodowym i ponownie filtruje. Odfiltrowaną siarkę przemycza się wodą i przesyła do dalszych syntez. Uzyskany przesącz traktuje się kwasem solnym lub siarkowym i odfiltrowywuje gotowy produkt. Wydajność reakcji uzależniona jest od stosowanych surowców i wynosi od 84–90%.

Zasadniczą niedogodnością techniczną sposobów wytwarzania opartych na anilinie jest konieczność stosowania wysokiej temperatury i ciśnienia, zaś sposobów opartych na 2-chloronitrobenzenie jest występowanie dużych ilości ścieków produkcyjnych, zawierających tiosiarczany sodu oraz jego siarczki. Dalszą niedogodnością techniczną tych sposobów wytwarzania jest wydzielanie się odpadowego siarkowodoru.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania 2-merkaptobenzotiazolu z 2-chloronitrobenzenu metodą ciągłą przy równoczesnym wyeliminowaniu ścieków tiosiarczanowych.

Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że do reaktora wprowadzano w sposób ciągły stopiony 2-chloronitrobenzen, wieloskładnikowy rozpuszczalnik składający się z zasady organicznej, czynnika homogenizującego

i wody, oraz siarkowodor i dwusiarczek węgla, zachowując przeciwny przepływ cieczy i gazu, zaś odbierany produkt poddano destylacji w celu oddzielenia rozpuszczalnika, a pozostałość podestylacyjną składającą się z merkaptobenzotiazolu, siarki i 2-chloroaniliny rozdzielono w znany sposób.

Zasadnicza korzyść techniczna wynikająca ze stosowania sposobu wytwarzania według wynalazku to możliwość wykorzystania odpadowego siarkowodoru. Dalsze korzyści to wysoka wydajność wynosząca powyżej 90% oraz prowadzenie syntezy metodą ciągłą, co umożliwia automatyzację procesu i lepszą gospodarkę energią cieplną.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

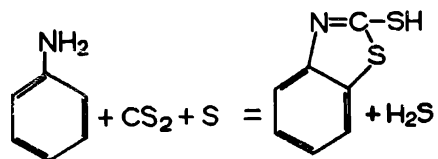
Przykład I. Do 6-komorowego reaktora wieżowego, wypełnionego pierścieniami Raschiga, o wolnej objętości równej 150 cm^3 , zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, termometr oraz barbotkę umieszczoną w dolnej części reaktora, wprowadza się w sposób ciągły na szczyt reaktora 2-chloronitrobenzen z szybkością $15/75\text{ g/godz.}$, tj. $0,1\text{ mola/godz.}$, wieloskładnikowy rozpuszczalnik składający się z trójetyloaminy, metanolu i wody w stosunku wagowym jak $6:3:1$ z szybkością $50\text{ cm}^3/\text{godz.}$, oraz przez barbotkę siarkowodor z szybkością $0,3\text{ mola/godz.}$ i dwusiarczek węgla z szybkością $7,62\text{ g/godz.}$, tj. $0,1\text{ mola/godz.}$ utrzymując temperaturę masy reakcyjnej w górnej części reaktora w zakresie $55\text{--}60^\circ\text{C}$, oraz w dolnej części reaktora w zakresie $40\text{--}45^\circ$. Wieloskładnikowy rozpuszczalnik zapewnia homogenność środowiska reakcji i dużą szybkość reakcji według schematu 3. Odbieraną masę reakcyjną miesza się z 8% roztworem wodorotlenku sodu w stosunku wagowym równym $3:2$ i poddaje destylacji odbierając frakcję wrzącą do 98°C . Odbierany rozpuszczalnik o zawartości siarkowodoru $0,03\text{--}0,04\text{ g/1 ml}$ i dwusiarczku węgla $0,008\text{--}0,01\text{ g/1 ml}$ kieruje się do obiegu, zaś pozostałość przenosi się do mieszalnika i zakwasza go na gorąco kwasem solnym. Po wychłodzeniu zawartość mieszalnika poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowaną mieszaninę siarki i 2-merkaptobenzotiazolu przemywa się wodą i następnie wprowadza do drugiego mieszalnika, gdzie zadaje się ją roztworem wodorotlenku sodu użytym w ilości 160 g/1 mol 2-merkaptobenzotiazolu. Wytrąconą siarkę poddaje się ponownemu filtrowaniu. Odfiltrowaną siarkę przemywa się na gorąco wodą i poddaje stapianiu. Uzyskany przesącz zakwasza się kwasem solnym lub siarkowym a wytrącony 2-merkaptobenzotiazol poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowany 2-merkaptobenzotiazol suszy się w sposób znany. Uzyskany przesącz kwaśny po odfiltrowaniu mieszaniny siarki i merkaptobenzotiazolu alkalizuje się ługiem i w sposób znany wydziela się 2-chloroanilinę. Na 1 mol przerabianego 2-chloronitrobenzeny otrzymuje się 154 g (92%) 2-merkaptobenzotiazolu o temperaturze topnienia $174\text{--}179^\circ\text{C}$, $97,5\text{ g}$ siarki o temperaturze topnienia $116\text{--}119^\circ\text{C}$ oraz 12 g 2-chloroaniliny.

Przykład II. Syntezę prowadzi się jak w przykładzie I przy użyciu wieloskładnikowego rozpuszczalnika składającego się z dwumetylopropyloaminy, etanolu i wody w stosunku wagowym jak $5:3:1$. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z masy reakcyjnej destyluje się 2-chloroanilinę z parą wodną. Gorącą zawartość destylatora przenosi się do mieszalnika i zakwasza niewielką ilością kwasu solnego lub siarkowego do odczynu wyraźnie kwaśnego. Zawartość mieszalnika po wychłodzeniu poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowaną mieszaninę siarki i 2-merkaptobenzotiazolu przemywa się wodą a następnie rozdziela jak w przykładzie I.

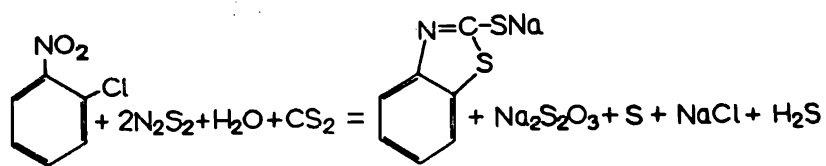
Przykład III. Syntezę prowadzi się jak w przykładzie I przy użyciu wieloskładnikowego rozpuszczalnika składającego się z dwumetylopropyloaminy, izopropanolu i wody w stosunku wagowym jak $5:4:1$, a odbierany z reaktora produkt poddaje się destylacji bez dodatku ługu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika zawartość kubka destylacyjnego przenosi się do mieszalnika i zakwasza kwasem solnym lub siarkowym do odczynu wyraźnie kwaśnego i poddaje filtrowaniu. Oddzielanie 2-merkaptobenzotiazolu od siarki prowadzi się jak w przykładzie I, zaś przesącz zadaje się 25% wodnym roztworem wodorotlenku sodu używanych w ilości 160 g na 1 mol przerabianego produktu i poddaje destylacji w celu oddestylowania związanej przez chlorowodor trójetyloaminy. Oddestylowaną trójetyloaminę w formie azeotropu wodnego łączy się z pierwszym destylatem, zaś pozostałości wydziela się 2-chloroanilinę. Uzyskane wydajności i jakość produktu są takie same jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

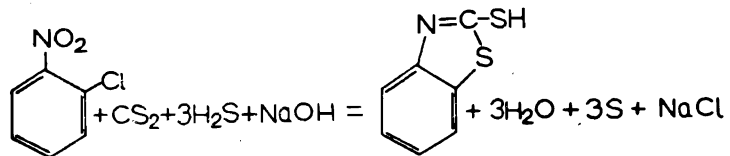
Sposób wytwarzania 2-merkaptobenzotiazolu z 2-chloronitrobenzeny i dwusiarczku węgla, z n a m i e n n y t y m, że do reaktora wprowadza się w sposób ciągły stopiony 2-chloronitrobenzen, wieloskładnikowy rozpuszczalnik składający się z zasady organicznej, czynnika homogenizującego i wody, oraz siarkowodor i dwusiarczek węgla, zachowując przeciwny przepływ cieczy i gazu, zaś odbierany produkt poddaje się destylacji dla oddzielenia rozpuszczalnika, a pozostałość podestylacyjną składającą się z 2-merkaptobenzotiazolu, siarki i 2-chloroaniliny rozdziela się w znany sposób.



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2



SCHEMAT 3