



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

217 472
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 145/00

(22) Prihlášené 24 07 79
(21) (PV 5151-79)

(40) Zverejnené 26 03 82

(45) Vydané 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

VÖRÖŠ VILIAM ing., JEŽEK MARIÁN ing., KLÚČOVSKÝ PAVOL ing.
CSc., FRATRIČ JÁN ing., MOLNÁR ALEXANDER ing., BRATISLAVA,
MOSNÝ IVAN ing., ŠALA

(54) Spôsob výroby alifatických, cykloalifatických a aromatických sulfenylchloridov a zariadenie pre uskutočnenie tohto spôsobu

Vynález sa týka spôsobu výroby alifatických, cykloalifatických a aromatických sulfenylchloridov obecného vzorca I



kde R je alkyl s priamym alebo rozvetveným reťazcom s 3 až 12 atómami uhlíka, cykloalkyl s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenylyl, substituovaný v orto-, meta- alebo para- polohe elektroakceptórnym alebo elektrodonórnym substituentom, napríklad nitro-skupinou alebo metylovou skupinou, ako aj zariadenia pre uskutočnenie tohto spôsobu. Dáva možnosť zabezpečiť homogénne rozpustenie chlóru v reakčnej zmesi ako aj udržiavať jej optimálnu reakčnú teplotu v priebehu reakcie, čo sa priaznivo prejavuje predovšetkým v podstatnom zvýšení výťažnosti procesu.

Doposiaľ sa alifatické, cykloalifatické a aromatické sulfenylchloridy technicky pripravujú tak, že sa chlorácia príslušného disulfidu rozpusteného v nepolárnom alifatickom, cykloalifatickom, aromatickom alebo chlórovanom organickom rozpúšťadle, ako napríklad v n-hexáne, cyklohexáne, benzíne, perchloretyléne alebo v chloride uhličitom suchým plynným chlórrom uskutočňuje tak, že sa chlór zavádza do celého objemu reakčnej zmesi, miešanej obvyklým spôsobom konvenčným typom miešadla.

Koncentrácia disulfidu je 1 až 40 % hmotnostných, množstvo chlóru k množstvu disulfidu je v molárnom pomere 1,0 až 1,3 : 1. Optimálna reakčná teplota sa pohybuje v medziach -15°C až 40°C . V priebehu reakcie sa reakčná zmes chladí v celom svojom objeme naraz.

Výroba sa dosiaľ uskutočňuje v bežných násadových kotloch, vybavených chladiacim plášťom a lopatkovým miešadlom.

Nevýhodou doterajšej výroby je predovšetkým to, že sa plynný chlór zavádza do celého objemu roztoku disulfidu, resp. reakčnej zmesi, pričom vzniká vplyvom nedostatočného premiešania z hľadiska chlóru koncentračne nehomogenný roztok a vplyvom nevhodného spôsobu chladenia dochádza k lokálnym prehriatiam reakčnej zmesi.

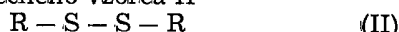
Dôsledkom toho je vytváranie priaznivých podmienok pre vznik paralelných reakcií a nežiadúcich vedľajších produktov. Tým sa podstatne znižujú výťažky žiadaného produktu.

Tieto nevýhody odstraňuje podľa vynálezu spôsob výroby alifatických, cykloalifatických a aromatických sulfenylchloridov obecného vzorca I



kde R je alkyl s priamym alebo rozvetveným

reťazcom s 3 až 12 atómami uhlíka, cykloalkyl s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenyľ, substituovaný v orto-, meta- alebo para- polohe elektroakceptórnym alebo elektrodonórnym substituentom, napríklad nitro- skupinou alebo metylovou skupinou, chloráciou disulfidov obecného vzorca II



kde R má horeuvedený význam. Disulfidy sú rozpustené v nepolárnom alifatickom, cykloalifatickom, aromatickom alebo chlórovanom organickom rozpúšťadle, ako napríklad v n-hexáne, cyklohexáne, benzíne, perchlóretyléne, s výhodou v chloride uhličitom, o koncentrácii disulfidu 1 až 40 % hmotnostných. Chlorácia sa uskutočňuje suchým plynným chlórcom použitom v molárnom pomere k disulfidu 1,0 až 1,3 ku 1 pri teplote -15°C až 40°C . Celkové množstvo chlóru sa zavádza postupne plynným prúdom do chladiacej, cirkulujúcej reakčnej zmesi, pričom sa cirkulačný pomer reakčnej zmesi na jednotkové množstvo chlóru upraví nastavením rýchlosti cirkulácie reakčnej zmesi a prúdenia plynného chlóru na hodnotu, pri ktorej sa v priebehu reakcie teplota reakčnej zmesi pohybuje ešte v rozmedzí -15°C až 40°C .

Zariadenie k uskutočňovaniu spôsobu výroby je vytvorené tak, že reaktor, cirkulačné čerpadlo a výmenník tepla, spojené vzájomne cirkulačným potrubím vytvárajú cirkulačný obvod, ktorému je predradený zásobník disulfidu, spojený svojím výstupným potrubím s reaktorom, ako i zásobník chlóru, ktorý je svojím výstupným potrubím napojený na saciu stranu cirkulačného čerpadla. Výstupné potrubie z cirkulačného obvodu je napojené na cirkulačné potrubie za cirkulačným čerpadlom.

Spôsob aj zariadenie podľa vynálezu majú proti dosiaľ známym technickým spôsobom výroby sulfenylchloridov mnohé výhody. Tým, že sa chlór zavádza do reakčnej zmesi, jestvujúcej v relatívne tenkej cirkulujúcej vrstve, je zabezpečené, že sa zabráni vzniku jeho nehomogénneho roztoku a tiež lokálnym prehriatiam reakčnej zmesi. Presnou kontrolou hodnôt cirkulačného pomeru reakčnej zmesi na jednotkové množstvo chlóru je tiež zabezpečené, že sa neprekročí stanovený molárny pomer reagujúcich látok. To všetko prispieva k tomu, že v priebehu reakcie nedochádza k nežiadúcim paralelným reakciám a v dôsledku toho sa podstatne zvyšuje výťažnosť technologického procesu.

Výhodou zariadenia podľa vynálezu je jeho jednoduchosť, univerzálnosť pokiaľ ide o výrobu rôznych derivátov sulfenylchloridu a fakt, že je bez požiadaviek na atypické aparáty. Podstatnou výhodou je tiež to, že dáva možnosť ľahkej kontroly priebehu reakcie príslušnými meracími systémami, s pomocou ktorých sa dá, za aplikácie vhodných spätých väzieb, eventuálne automaticky udržiavať optimálny reakčný režim.

Schématicky je zariadenie znázornené na pripojenom výkrese.

Pri vlastnej prevádzke sa postupuje tak, že

zo zásobníka 1 disulfidu potrubím 3 sa do reaktora 8 predloží roztok disulfidu vo vhodnom organickom rozpúšťadle a spustí sa cirkulačné čerpadlo 5. Roztok disulfidu obieha v cirkulačnom obvode cirkulačným potrubím 6, pričom sa ochladzuje vo výmenníku 7 tepla. Po ochladení na žiadanú teplotu sa zavádza na saciu stranu cirkulačného čerpadla 5, potrubím 4 zo zásobníka 2 chlóru, cirkulujúcej reakčnej zmesi chlór. Doba privádzania chlóru je závislá od nastavenej hodnoty cirkulačného pomeru reakčnej zmesi na jednotkové množstvo chlóru a na žiadanom molárnom pomere chlóru k disulfidu. Rýchlosťou jeho zavádzania sa nastavuje potrebný cirkulačný pomer reakčnej zmesi na jednotkové množstvo chlóru. Nakoľko od tohto pomeru je závislá teplota cirkulujúcej reakčnej zmesi, je nutné nastaviť ho na hodnotu, pri ktorej je ešte možné odoberať použitým výmenníkom 7 tepla vznikajúce reakčné teplo v takom množstve, aby sa v priebehu reakcie neprekročila optimálna reakčná teplota. Po doreagovaní všetkého predloženého disulfidu sa vytvorí prívod chlóru a reakčný produkt sa vypúšťa z cirkulačného obvodu potrubím 9 k ďalšiemu spracovaniu.

Takto pripravený sulfenylchlorid sa môže buď spotrebovať, alebo sa môže použiť ku kontinuálnej výrobe ďalšieho sulfenylchloridu, a to tak, že po doreagovaní disulfidu prívod chlóru sa nezastaví, ale ďalej sa kontinuálne pridáva do cirkulujúcej reakčnej zmesi roztok disulfidu a kontinuálne sa zavádza suchý plynný chlór, pričom sa na výtláčnej strane cirkulačného čerpadla nepretržite odoberá ekvivalentné množstvo sulfenylchloridu.

K tomu účelu sa zariadenie doplní potrebnými konvenčnými meracími a regulačnými členmi.

Príklad 1

Do reaktora 8 sa predložilo 330 kg 9,7 % -ného roztoku dicyklohexyldisulfidu v chloride uhličitom a spustilo sa čerpadlo 5 v cirkulačnom obvode, pričom prietok cirkulujúceho roztoku disulfidu bol nastavený na $2\text{ m}^3/\text{hod}$. Po ochladení roztoku dicyklohexyldisulfidu na 5°C začal sa na saciu stranu cirkulačného čerpadla privádzať suchý plynný chlór rýchlosťou $2,208\text{ m}^3/\text{hod}$, čím bol vytvorený cirkulačný pomer 1 liter roztoku dicyklohexyldisulfidu ku 1,104 litra plynného chlóru. Takto sa zavádzal plynný chlór počas 1,5 hod, čím sa celkove priviedlo do reakčnej zmesi 10,5 kg chlóru, čo je 1,06 molárny prebytok na vložený dicyklohexyldisulfid. Teplota počas oxidácie sa pohybovala v rozmedzí 0°C až 5°C . Analýzou výslednej reakčnej zmesi sa zistila 94 % -ná konverzia dicyklohexyldisulfidu na cyklohexylsulfenylchlorid.

Príklad 2

Do reaktora 8 sa predložilo 225 kg 40 % -ného roztoku bis-/o-nitrofenyl-/disulfidu v chloride uhličitom pri 40°C . Na saciu stranu cirkulačného čerpadla 5 sa privádzalo

5,07 l roztoku disulfidu na 1 liter chlóru, čo je 1,3 molárny prebytok chlóru na vložený disulfid. Výsledná reakčná teplota bola 36 °C. Analýzou získaného roztoku o-nitro-fenyl-sulfenylchloridu sa zistila 68 %-ná konverzia disulfidu na sulfenylchlorid.

Príklad 3

Do reaktora 8 sa predložilo 220 kg 8 %-ného roztoku ditercbutyl-disulfidu v n-hexáne pri -15 °C. Do roztoku sa zavádzalo 8 kg

chlóru pri cirkulačnom pomere 1 liter roztoku disulfidu na 1,32 litra chlóru, čo je 1,15 molárny prebytok chlóru na vložený disulfid. Teplota sa pohybovala v rozmedzí -15 °C až -10 °C. Konverzia ditercbutyl-disulfidu na tercbutylsulfenylchlorid bola 76,5 %.

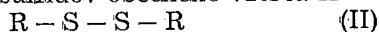
Vysoká reaktivita sulfenylchloridov ich vraduje medzi dôležité medziprodukty pri výrobe gumárenských chemikálií, farbív, agrochemikálií, prísad do mazacích olejov a pod. látok.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby alifatických, cykloalifatických a aromatických sulfenylchloridov obecného vzorca I



kde R je alkyl s priamym alebo rozvetveným refazcom s 3 až 12 atómami uhlíka, cykloalkyl s 5 až 8 atómami uhlíka alebo fenyl substituovaný v orto-, meta- alebo para- polohe elektroakceptórnym alebo elektrodonorným substituentom, napríklad nitroskupinou alebo metylovou skupinou, chloráciou disulfidov obecného vzorca II

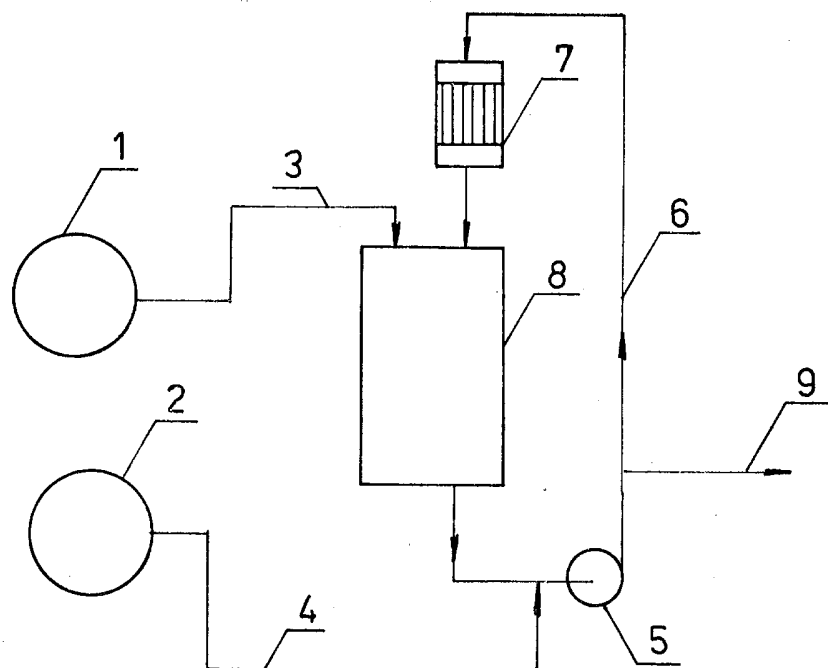


kde R má horeuvedený význam, rozpustných v nepolárnom alifatickom, cykloalifatickom, aromatickom alebo chlórovanom organickom rozpúšťadle, ako napríklad v n-hexáne, cyklohexáne, benzíne, perchlóretyléne, s výhodou v chloride uhličitom, o koncentrácii disulfidu 1 až 40 % hmotnostných, suchým plynným chlóróm, použitom v molárnom pomere k disulfidu 1,0 až 1,3 ku 1, vyznačujúci sa tým, že sa celkové množstvo chlóru zavádza postupne

plynulým prúdom do chladenej, cirkulujúcej reakčnej zmesi, pričom sa cirkulačný pomer reakčnej zmesi na jednotkové množstvo chlóru upraví nastavením rýchlosti cirkulácie reakčnej zmesi a prúdenia plynného chlóru na hodnotu, pri ktorej sa v priebehu reakcie teplota reakčnej zmesi pohybuje v rozmedzí -15 °C až 40 °C.

2. Zariadenie k uskutočňovaniu spôsobu podľa bodu 1 pozostávajúce z reaktora, výmenníka tepla, cirkulačného čerpadla a zásobníkov látok vstupujúcich do reakcie, vyznačujúce sa tým, že reaktor (8), cirkulačné čerpadlo (5) a výmenník (7) tepla, spojené vzájomne cirkulačným potrubím (6) vytvárajú cirkulačný obvod, ktorému je predradený zásobník (1) disulfidu, spojený potrubím (3) s reaktorom (8), ako i zásobník (2) chlóru, ktorý je svojím výstupným potrubím (4) napojený na saciu stranu cirkulačného čerpadla (5), pričom výstupné potrubie (9) z cirkulačného obvodu je napojené na cirkulačné potrubie (6) za cirkulačným čerpadlom (5).

1 výkres



Obr. 1