



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241092
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 149/16 ✓

(22) Přihlášeno 20 07 84
(21) (PV 5612-84)

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 08 87

(72)
Autor vynálezu

BAKUCZ MIKLÓS ing., NYERGESUJFALU; HORNYÁK JÓZSEF ing.,
BALATONALMÁDI; NAGY LAJOS ing.; PELYVA JENŐ,
BALATONFÜZFÖGYÁRTELEP; SEBÖK DEZSÖ dr.; SÖPTEI CSABA ing.;
TÓMÖRDI ELEMÉR ing., VESZPRÉM; VECSEY K. ISTVÁN ing.;
(73)
Přihlašovatel
DAMJÁN JÁNOS ing., BALATONFÜZFÖGYÁRTELEP (MLR);
NITROKÉMIA IPARTELEPEK, FÜZFÖGYÁRTELEP (MLR)

(54) Způsob výroby perchlormethylmerkaptanu

1

2

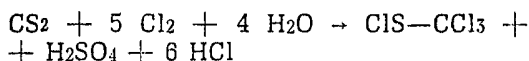
Vynález se týká způsobu výroby perchlormethylmerkaptanu chlorací sirouhlíku ve vodném prostředí.

Při tomto způsobu se výchozí látky a plynný chlor za tlaku okolí nebo za zvýšeného tlaku, při teplotě nad teplotou varu sirouhlíku zavádějí do vodného katalyzátorového prostředí obsahujícího kyselinu sírovou a kyselinu chlorovodíkovou a udržovaného ve stálém oběhu, reakční složky se zvýšenou intenzitou míchání nebo použitím zvýšeného tlaku adsorbují ve vodném prostředí, po proběhnutí reakce se ze vzniklé reakční směsi oddělí organická fáze a frakcionuje se účelně destilací s vodní párou a vodné prostředí se jakožto katalyzátor zavádí zpět do reakčního procesu.

Vynález se týká zlepšeného způsobu výroby perchlormethylmerkaptanu.

Perchlormethylmerkaptan neboli trichlormethylsulfonylechlorid, je důležitý meziprodukt, kterého se používá při výrobě fungicidních, baktericidních a germicidních prostředků, přísad do mazacích olejů, prostředků pro desinfekci půdy nebo léčiv.

Podle provozně rozšířeného způsobu se chloruje sirouhlík ve vodném prostředí, přičemž se jako meziprodukt v důsledku oxidačního a hydrolytického rozkladu vytvářejí kyselina sírová a kyselina chlorovodíková, kterých se může používat jakožto vedlejších produktů. Reakce probíhá podle následující rovnice:



Vedlejší produkty se od žádaného produktu mohou snadno oddělit. Vytvářejí se totiž dvě fáze, kyselá vodná fáze a organická fáze obsahující kromě získaného perchlormethylmerkaptanu také jakožto výchozí látku použitý sirouhlík a chlorid uhličitý vytvořený v důsledku přechlorování. Sirouhlík a chlorid uhličitý se mohou od perchlormethylmerkaptanu oddělit na základě velkého rozdílu teplot varu.

Způsob výroby perchlormethylmerkaptanu ve vodném prostředí je popsán také ve francouzském patentovém spise č. 1 437 908. Při tomto způsobu se zdůrazňuje význam a důležitost kyseliny chlorovodíkové při chloraci sirouhlíku ve vodném prostředí. Rychlost chlorace a výtěžek závisí na výchozí koncentraci chlorovodíkové kyseliny. Jakožto optimální koncentrace kyseliny se uvádí 15 až 20 %. Reakční rychlost zvyšují vícevalné kovy (například kobalt, olovo, nikl) a emulgační prostředky. Výtěžek je 88 %, čistota produktu je 95 %.

V americkém patentovém spise č. 3 993 693 se popisuje kontinuální způsob. Při tomto způsobu je výchozí koncentrace kyseliny sírové 40 %, doba prodlevy v reaktoru je 3,5 hodin. Dosahuje se výtěžku 78,4 %. Vodná fáze se rozděluje destilací na kyselinu sírovou a na kyselinu chlorovodíkovou.

Podle německého zveřejňovacího spisu číslo 2 156 329 se při kontinuálním způsobu do 3 m dlouhého trubkového reaktoru kontinuálně zavádí voda, sirouhlík a chlor. Výtěžek je 89,5 %, výtěžek se zřetelem na prostor a čas je 28,8 kg/100 l/h.

Při známých způsobech výroby se zjistil tento vztah mezi zvýšením reakční teploty a výtěžkem: až do 30 °C je reakční rychlost vyšší, nad 30 °C je reakční rychlost pomalejší a nad 40° se prakticky již žádný perchlormethylmerkaptan nevytváří. Z tohoto důvodu se chlorace provádí při nižší teplotě. U skutečnění reakce je proto komplikované, jelikož v průběhu reakce uvolněné teplo převyšuje běžnou hodnotu (670 J/mol). Vytvořené velké množství tepla se musí při

nižší teplotě odvádět, což vyžaduje vybudování a provoz chladicího systému a úměrné zvýšení vestavěného chladicího povrchu. Odvádění tepla je také spojeno s těžkostmi, jelikož prostředí působí korozně a použitelné konstrukční materiály mají malou tepelnou vodivost; proto se musí používat větších zařízení. Další potíží je skutečnost, že se musí zpracovávat a manipulovat s velkými objemy velmi hořlavých a zdravotně nebezpečných materiálů.

Vedle hlavní reakce dochází k přechlorování. Množství takto vytvořeného chloridu uhličitého je úměrné konverznímu stupni. Aby se předešlo přechlorování, provádí se chlorace jen k nižšímu chloračnímu stupni a část sirouhlíku se znova zavádí do reakce. Nezreagovaný sirouhlík se získá zpět destilací. Při destilaci, popřípadě při vakuové destilaci představuje přítomnost vzduchu pro nízkou teplotu samovznícení (98 °C) nebezpečí požáru.

Cílem vynálezu je vytvoření zlepšeného způsobu výroby perchlormethylmerkaptanu a odstranění shora uvedených nedostatků známých způsobů.

Vynález je založen na poznatku, že se rychlost chlorování sirouhlíku ve vodném prostředí za určitých podmínek zvyšuje úměrně se zvýšením teploty. Rychlost se ovlivňuje fyzikální a chemickou cestou. Fyzikální cesta je rozpustnost plynného chloru ve vodné a v organické fázi. Chemická cesta je reakce, která se má provést. Při teplotě nad 30 °C je rozpustnost plynného chloru ve vodném prostředí menší, což má za následek snížení reakční rychlosti. Zjistilo se, že při zvýšení reakční teploty se reakční rychlost snižuje proto, že chlor není již více rozpustný ve vodném prostředí. V případě, že se podaří udržet rozpustnost chloru, bude reakční rychlost při zvýšení teploty vyšší. Se zřetelem na to, že pro reakci je důležitý kontakt tří různých fází, popřípadě reakce ve třech různých fázích, existujících reakčních složek, musí se použít speciálního míchání reakčních složek k dosažení jejich lepšího styku. To je možné za pomoci mechanických míchadel, turbínových míchadel, odstředivých čerpadel, vibračních míchadel, turbulentního proudění v potrubí, generátoru ultrazvuku nebo použitím podobných zařízení, popřípadě v jejich vzájemné kombinaci.

Je výhodné provádět způsob podle vynálezu kontinuálně, přičemž se výchozí látky ve vhodném zařízení kontinuálně protlačují kupředu a přitom dochází k intenzivnímu a účinnému promíchávání. Místo intenzivního promíchávání se také může použít přetlaku nebo se může použít kombinace promíchávání a přetlaku.

Vynález se tedy týká způsobu výroby perchlormethylmerkaptanu chlorací sirouhlíku ve vodném prostředí, který je vyznačený tím, že se výchozí látky a plyný chlor za tla-

ku okolí nebo za zvýšeného tlaku při teplotě nad teplotou varu sirouhlíku zavádějí, za udržování stálého oběhu, do vodného katalyzátorového prostředí obsahujícího kyselinu sírovou a kyselinu chlorovodíkovou; reakční složky se zvýšením intenzity míchání nebo použitím zvýšeného tlaku adsorbují ve vodném prostředí; po proběhnutí reakce se z reakční směsi oddělí organická fáze a frakcionuje se účelně destilací s vodní párou a vodné prostředí se zavádí jakožto katalyzátor zpět do reakce.

Se zřetelem na to, že se při způsobu podle vynálezu se zřetelem na způsoby známé ze stavu techniky pracuje při zvýšené teplotě, je reakční rychlost vyšší a doba prodlevy v reaktoru je kratší. Kontinuální způsob se proto může provádět v menších zařízeních. Za použití menších reaktorů je v zařízení také menší množství materiálů. Jelikož se reakce provádí při vyšší teplotě, může se ke chlazení používat provozní vody a je zbytečné začleňovat do procesu zvláštní chladicí zařízení. V důsledku větší reakční rychlosti se pracuje najednou s menším množstvím hořlavých látek, takže se problémy s nebezpečím ohně a zdravotní problémy zmenšují. Zvýšená reakční rychlost má tu výhodu, že doba prodlevy reakčních složek v systému je krátká, čímž se riziko přechlorování snižuje na minimum.

Způsob podle vynálezu blíže objasňují následující příklady praktického provedení, které však vynález nijak neomezuji.

Příklad 1

(srovnávací příklad)

Do baňky o obsahu 1,5 litru, vybavené intenzivním sacím míchadlem, se naváže 76 g sirouhlíku, 570 ml vody a 500 ml kyselého roztoku, obsahujícího 12 % kyseliny sírové a 26,7 % kyseliny chlorovodíkové. Baňka je vybavena trubičkou pro zavádění plynu, zasahující pod hladinu kapaliny v baňce. Na odvodušňovací trubičku velmi pečlivě uzavřené baňky se pro důkaz, že baňku opouštějí nereaktivní plyny, instaluje vodou naplněný probublávač. Působením sacího míchadla, pracujícího s velkou rychlostí, se z plynového prostoru baňky zanáší bubliny plynu do kapaliny a tím dochází k intenzivnímu styku mezi plynou a kapalnou fází. Za chlazení se zavádí stechiometrické vypočtené množství (354,5 g) plyného chloru takovou rychlostí, že nedochází k žádnému významnějšímu unikání plyného chloru. Teplota reakční směsi se chlazením udržuje pod 30 °C. Potřebné množství chloru se může zavést v průběhu asi tří hodin. Na konci reakce a po ukončení míchání se reakční směs rozdělí na dvě fáze. Jakožto spodní fáze se získá 165 g organické vrstvy (obsah perchlormethylmerkaptanu je 91,2 %). Výtěžek je 81 %. Získaný produkt obsahuje 3,1 % nezreagovaného sirouhlíku, 5,3 %

chloridu uhličitého v důsledku přechlorování a 0,4 % jiných nečistot.

Příklad 2

Do zařízení podle příkladu 1 se naváže 76 gramů sirouhlíku, 325 gramů vody a 750 ml kyselého roztoku obsahujícího 12 % kyseliny sírové a 26,7 % kyseliny chlorovodíkové. Za chlazení se při teplotě 30 °C zavede v průběhu 50 minut 200 g plyného chloru. Po rozdělení fází se získá 127 g (73,92 %) perchlormethylmerkaptanu, 24,93 % sirouhlíku a 0,76 g chloridu uhličitého. Výtěžek, vztažený na chlor, je 89,55 %. Parciální chloraci se výtěžek může zlepšit, z přechlorování pocházející množství chloridu uhličitého se může snížit a rychlost vytvoření perchlormethylmerkaptanu se zvýší asi na 2,2násobek. Chlorovaná surová směs se zpracuje destilací s vodní párou. Při destilaci s vodní párou se získá 36 g předku (obsah sirouhlíku 85 %) a 86 g destilátu obsahujícího perchlormethylmerkaptan. Obsah perchlormethylmerkaptanu v hlavním destilátu je 98,2 %.

Příklad 3

Do výpustního potrubí pro plyn zařízení podle příkladu 1 se zabuduje ventil otevírací se při 50 kPa. Do zařízení se naváže 76 gramů sirouhlíku, 325 ml vody a 750 ml kyselého roztoku obsahujícího 12 % kyseliny sírové a 26,7 % kyseliny chlorovodíkové. Při reakční teplotě 35 °C a za přetlaku 50 kPa se nechává zreagovat v průběhu 28 minut 200 g chloru. Získaný reakční produkt obsahuje 125 g perchlormethylmerkaptanu (73,1 %), 25,8 % sirouhlíku a 0,78 % chloridu uhličitého. Výtěžek je 87,2 % (se zřetelem na zavedený chlor). Reakční rychlost se může zvýšit tím, že se chlorace provedla za tlaku. Reakční směs se může zpracovávat periodicky shora uvedenou destilací s vodní párou.

Příklad 4

Kontinuální chlorace se provádí v reaktoru vybaveném míchadlem a rozděleném na několik komor (délka 2 m, průměr 200 mm). Do spodní části reaktoru se zavádí 13,0 kg/h sirouhlíku, 42,5 kg/h chloru, 69 kg/h vody a jakožto katalyzátor 400 kg/h kyselého vodného roztoku obsahujícího 12 % kyseliny sírové a 26,7 % kyseliny chlorovodíkové. Reaktor opouštějící směs kyselé vody a organické fáze se odděluje v separátoru. Hlavní podíl kyseliny se po zahřátí zavádí zpět do reaktoru jakožto katalyzátor. Reaktor opouštějící organická fáze (24,93 kg/h) obsahuje 83,2 % perchlormethylmerkaptanu, 15 % sirouhlíku, 1,15 % chloridu uhličitého a 0,65 procent jiných nečistot. Chlorovaná reakční směs se zavádí doprostřed rektifikační

kolony. Sirouhlík se z produktu odstraňuje pomocí vodní páry zaváděné do spodní části kolony a zpětného toku vytvářeného ve hlavě kolony. Získá se 19,95 kg/h perchlor-

methymerkaptanu o stupni čistoty 94 %. Destilací získaný sirouhlík se vrací jako vsázka do procesu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby perchlormethylmerkaptanu chlorací sirouhlíku ve vodném prostředí, vyznačený tím, že se výchozí látky a plyný chlór za tlaku okolí nebo za zvýšeného tlaku, při teplotě nad teplotou varu sirouhlíku zavádějí do vodného katalyzátorového prostředí obsahujícího kyselinu sírovou a kyselinu chlorovodíkovou a udržovaného ve

stálém oběhu, reakční složky se zvýšením intenzity míchání nebo použitím zvýšeného tlaku adsorbují ve vodném prostředí a po průběhu reakce se z reakční směsi oddělí organická fáze a frakcionuje se, účelně destilací s vodní párou a vodné prostředí se jakožto katalyzátor vrací do reakce.