

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196335

(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 25 11 76  
(21) (PV 7633-76)  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 11 75  
(636,266) Spojené státy americké  
(40) Zveřejněno 29 06 79  
(45) Vydáno 15 01 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 154/00

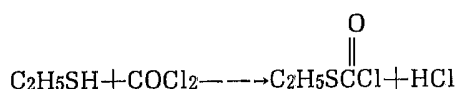
(72) Autor vynálezu ALESANDRINI CARLO GALILEO, BERKELEY (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

## (54) Způsob výroby ethylchlorthioformiátu

1

Vynález se týká výroby ethylchlorthioformiátu reakcí ethylmerkaptanu s fosgenem v přítomnosti katalyzátoru na bázi aktivního uhlí:



Ethylchlorthioformiátu se používá jako meziprojektu pro výrobu herbicidně účinných thiokarbamatů. Reakce ethylmerkaptanu s fosgenem za vzniku ethylchlorthioformiátu je popsána v patentu US číslo 3 165 544, který zahrnuje provedení tohoto způsobu v laboratorním měřítku. Zdůrazňuje se, že reakční teplota se má udržovat na co nejnižší hodnotě v souladu s přijatelnou reakční rychlostí, poněvadž při vyšších teplotách se začíná tvořit alkyldisulfid jako vedlejší produkt ve značném množství. Jako maximální teplota pro reakci ethylmerkaptanu se doporučuje asi 75 až 140 °C.

Jeden ze způsobů výroby ethylchlorthioformiátu touto reakcí používá aktivního uhlí ve dvou katalytických ložích uspořádaných v sérii. První lože je výhodně umístěno v trubkách trubkového reaktoru, druhé je ve formě reaktoru s výplní, obsahujícího jediné katalytické lože. První reaktor pra-

2

cuje s kontinuální kapalnou fází; konkrétně funguje jako trubkový reaktor s katalyzátorem s průchodem média směrem vzhůru, do kterého se výchozí látky uvádějí u dna a produkty se odvádějí z horní části. Částečně zreagovaná směs se pak uvádí do vrchní části druhého reaktoru, který funguje jako skrápěné (směrem dolů) plněné lože. Druhý reaktor tedy pracuje s kontinuální plynnou fází, poněvadž výsledný plynný chlorovodík kontinuálně prochází ložem směrem vzhůru. Reakční produkty se odvádějí ze spodní části druhého reaktoru a uvádějí se do souprouté aparatury pro oddělování ethylchlorthioformiátu. Při provádění tohoto způsobu však bylo zjištěno, že výsledný ethylchlorthioformiát má čistotu pouze asi 91 až 95 %. Hlavní nečistotou je dimethyldisulfid, přítomný v množství 3 až 7 % a největší podíl zbyvajících nečistot tvoří diethyldithiokarbonát.

Úkolem tohoto vynálezu je vyvinout zlepšený způsob výroby ethylchlorthioformiátu reakcí ethylmerkaptanu s fosgenem v přítomnosti aktivního uhlí jako katalyzátoru. Je žádoucí, aby při tomto způsobu vznikalo minimální množství diethyldisulfidu jako vedlejšího produktu a aby způsob dosahoval větší výrobní kapacity. Je nutno vyřešit regulaci teploty v reaktorech a docílit dosta-

tečné konverze ethylmerkaptanu na ethylchlorthioformiát.

Předmětem vynálezu je způsob výroby ethylchlorthioformiátu z ethylmerkaptanu a fosgenu za přítomnosti aktivního uhlí v kaskádě dvou reaktorů, spočívající v tom, že druhý reaktor pracuje se spojitou kapalnou fází.

Vynález je blíže popsán v souvislosti s připojeným výkresem, na kterém je obecně zobrazen směr proudů při provádění způsobu podle vynálezu.

Ethylmerkaptan z potrubí **1** se mísí s fosgenem z potrubí **2** a směs se uvádí potrubím **4** do dolní části prvního reaktoru **10**. Reaktor **10** pracuje s reagenty a produkty v kontinuální kapalnou fází. Výhodně má reaktor **10** formu plněného trubkového reaktoru obsahujícího větší počet trubek naplněných aktivním uhlím o vhodné velikosti částic, takže každá trubka běžně funguje jako miniaturní plněný reaktor. Reagenty z proudu **4** se uvádějí do spodní části reaktoru, tudíž do spodních částí jednotlivých trubek a procházejí trubkami směrem vzhůru. Průměrná výstupní teplota je obecně mezi asi 0 až asi 70 °C, výhodně mezi asi 0 a asi 50 °C. Tlaky se pohybují mezi asi 0 až asi 1,0 MPa, výhodně mezi asi 0 až asi 0,35 MPa.

Částečně zreagované produkty z prvního reaktoru **10** se odvádějí z horní části tohoto reaktoru jako přední podíl potrubím **6** a procházejí potrubím **8** do druhého reaktoru **11**. Reaktor **11** obsahuje výplň **12** aktivního uhlí. Reakce se dokončuje v reaktoru **11** v kontinuální kapalnou fází. Jak je patrné z výkresu, uskutečňuje se uváděním reakčních látek do spodní části reaktoru **11**, takže tento reaktor pracuje za podmínek tzv. „zahlcení při toku vzhůru“. Reaktor obvykle pracuje při průměrné výstupní teplotě mezi asi 0 až asi 70 °C, výhodně mezi asi 10 až asi 50 °C, nejvýhodněji při teplotě v uvedeném rozmezí pod 50 °C. Tlaky se pohybují mezi asi 0 až asi 1,0 MPa, výhodně mezi asi 0 až asi 0,35 MPa. Doba prodlevu reagujících látek v reaktoru **11** je obecně mezi asi 1 a asi 180 minutami, výhodně mezi asi 5 a asi 90 minutami.

Reakční produkty se z reaktoru **11** odvádějí potrubím **9** pro přední podíl, postupují do dělicího bubnu **13** a výsledný ethylchlorthioformiát se odvádí potrubím **15** k dalšímu čištění. Plynné vedlejší produkty (primárně chlorovodík s malým množstvím nezreagovaného fosgenu) se odvádějí potrubím **14** a pokračují do čisticích jednotek umístěných dále po proudu (neznázorněných), kde se regenerují nezreagované výchozí materiály pro recirkulaci a odstraňují se a dále zpracovává chlorovodík.

Jestliže druhý reaktor **11** pracuje, jako podle známého způsobu, s kontinuální plynou fází (například jako skrápěný reaktor s výplní), je rovněž možno udržet průměrnou výstupní teplotu na asi 0 až asi 70 °C jako podle vynálezu. Avšak provoz podle

známého způsobu vykazuje nepravidelný průběh teploty napříč reaktorem v důsledku slabého přestupu tepla a vzniku zón o vysoké teplotě, tzv. „horkých míst“. Z patentu US č. 3 165 544 je známo, že příliš vysoké teploty přispívají ke vzniku vedlejšího produktu diethyldisulfidu. Přítomnost horkých míst v reaktoru **11** tedy zvyšuje možnost tvoření tohoto vedlejšího produktu.

Jestliže se však postup provádí způsobem podle vynálezu, tj. pracuje-li druhý reaktor **11** jako plněný reaktor s kontinuální kapalnou fází, dochází ke značnému snížení tvorby diethyldisulfidu, poněvadž při tomto způsobu je přestup tepla lepší a distribuce teplot podél katalytického lože jednodušší.

Postup podle vynálezu s reaktorem **11** s kontinuální kapalnou fází má za následek zvětšení doby prodlevu ve druhém reaktoru při stejné rychlosti toku oproti známému způsobu minimálně asi desetkrát. Je překvapující, že při takto dlouhých dobách prodlevu (například 45 až 90 minut místo 4 až 5 minut) nedochází ke zvýšené tvorbě vedlejšího produktu, pokud se teplota pečlivě reguluje. Alternativně je možno zvýšit rychlost toku látek a dosáhnout tak kratších dob prodlevu v reaktoru, vyšší kapacity a vyšší konverze ethylmerkaptanu na chlorthioformiát. Výhodně lze rychlost toku zvýšit až 2 až 2 1/2krát oproti známému stavu. Při zvýšené rychlosti toku se sníží rovněž doba prodlevu v prvním reaktoru **10**.

Žádanou regulaci teploty v reaktoru **11** a v celém procesu lze docílit uváděním přebytku kapalného fosgenu do systému, buď jako část suroviny potrubím **2** nebo odděleně do reaktoru **10**, část nebo celý tento přebytek se za normálních provozních podmínek reaktoru **11** odpaří a toto odpaření absorbuje teplo uvolněné během reakce.

Jako alternativní metoda omezování teploty a též jako příspěvek pro zvýšení celkové produkce ethylchlorthioformiátu je možno do systému uvádět relativně chladný recirkulující proud **5**, získaný z provozních jednotek umístěných níže po proudu (neobrazených) a tvořený primárně nezreagovanými výchozími látkami. Výhodně je recirkulující proud v potrubí **5** uváděn do reaktoru **11** potrubím **7** a **8** a jeho přítomnost přispívá k dodržení požadované nízké teploty v reaktoru **11**, výhodně nižší než asi 50 stupňů Celsia. Alternativně může být recirkulující proud **5** uváděn potrubím **3** a **4** do prvního reaktoru **10**. Nejvýhodněji se regulace teploty uskutečňuje současným použitím přebytku kapalného fosgenu a uváděním recirkulujícího proudu do reaktoru **11**.

Při postupu podle vynálezu, jak bude patrné z dále uvedeného příkladu, se dosahuje konverze přibližně 94 % výchozího ethylmerkaptanu a výroby produktu o asi 98 % čistotě, obsahujícího obecně méně než 1 % diethyldisulfidu. Navíc s použitím reaktoru s kontinuální kapalnou fází s delší dobou prodlevu se

dosahuje větší kapacity než u podobné jednotky s plněným reaktorem pro sestupný proud nebo se skrápěným reaktorem s výplní, ve kterých je doba prodlevu podstatně kratší. Jako alternativu k typu reaktoru se „zahlcením při toku vzhůru“, zobrazenému na výkrese, lze u reaktoru 11 použít jakékoli vhodné uspořádání reaktoru s kontinuální kapalnou fází, například plněného reaktoru se zahlcením při toku dolů.

Pro ilustraci se uvádí několik příkladů.

#### Příklad 1

Používá se systému dvou reaktorů, zobrazeného na výkrese; o výrobní kapacitě asi 25,8 t ethylchlorthioformiátu za den. První reaktor je trubkový pro tok vzhůru, trubky jsou plněny aktivním uhlím jako katalyzátorem tvořeného uhlím a funguje pro tok vzhůru.

Do prvního reaktoru, odpovídajícího reaktoru 10 na výkrese, se uvede 10,15 kmol/h fosgenu a 9,25 kmol/h ethylmerkaptanu. Vstupní teplota reaktoru je asi 15 až 40 °C, výstupní teplota je asi 50 až 65 °C a výstupní tlak je asi 210 až 252 kPa. Částečně zreagované produkty z prvního reaktoru se uvádějí do spodní části druhého reaktoru spolu s recirkulujícím proudem obsahujícím

4,85 kmol/h fosgenu a 2,13 kmol/h ethylchlorthioformiátu. Vstupní teplota druhého reaktoru je asi 18 až 26 °C, výstupní teplota je asi 33 až 49 °C, výstupní tlak je asi 165 až 193 MPa o doba prodlevu je asi 75 minut.

Konverze ethylmerkaptanu na chlorthioformiát činí 94 %. Získá se produkt o 98% čistotě, obsahující asi 0,5 až 1 % diethyl-disulfidu a asi 1 % diethylthiokarbonátu.

#### Příklad 2

Použije se stejného systému jako v příkladu 1, ale zvýší se rychlosti toku látek, takže kapacita zařízení činí 51,7 t/den ethylchlorthioformiátu. Rychlost toku vstupního fosgenu je 20,3 kmol/h a rychlost toku vstupního ethylmerkaptanu je 18,5 kmol/h. V recyklu je rychlost toku fosgenu 9,7 kmol/h a ethylchlorthioformiátu 4,26 kmol/hod. Provozní teploty a tlaky jsou v podstatě stejné jako v příkladu 1. Doba prodlevu látek v druhém reaktoru byla snížena na asi 35 minut. Výsledný ethylchlorthioformiát byl opět získán o 98% čistotě a s 94% konverzí ethylmerkaptanu. Obsah diethyl-disulfidu v produktu činí asi 0,5 až 1 % a obsah diethylthiokarbonátu asi 0,5 %.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby ethylchlorthioformiátu z ethylmerkaptanu a fosgenu za přítomnosti aktivního uhlí v kaskádě dvou reaktorů vyznačující se tím, že druhý reaktor pracuje se spojitou kapalnou fází.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že doba prodlevu v druhém reaktoru je 5 až 90 minut.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se

tím, že doba prodlevu v druhém reaktoru je 45 až 90 minut.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakční produkt z prvního reaktoru se uvádí do spodní části druhého reaktoru.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že druhý reaktor pracuje jako plněný reaktor se zahlcením při toku vzhůru.