



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT**  
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C07 C 154/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



**PATENTSCHRIFT A5**

11

**624 385**

<p>21 Gesuchsnummer: 14793/76</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 24.11.1976</p> <p>30 Priorität(en): 28.11.1975 US 636266</p> <p>24 Patent erteilt: 31.07.1981</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 31.07.1981</p>	<p>73 Inhaber: Stauffer Chemical Company, Westport/CT (US)</p> <p>72 Erfinder: Carlo Galileo Alesandrini, jun., Berkeley/CA (US)</p> <p>74 Vertreter: Brühwiler &amp; Co., Zürich</p>
---	---

**54 Verfahren zur Herstellung von Aethylchlorthioformiat.**

57 Äthylchlorthioformiat wird durch Umsetzung von Äthylmercaptan mit Phosgen in Gegenwart eines Katalysators, welcher Aktivkohle enthält, hergestellt. Man arbeitet in einem zwei nacheinander angeordnete Reaktoren enthaltenden System, wobei der zweite Reaktor als kontinuierlicher Flüssigphasenreaktor betrieben wird.

Nach diesem Verfahren werden reine Produkte mit geringer Diäthylsulfidverunreinigung enthalten. Durch die Verwendung eines kontinuierlichen Flüssigphasenreaktors wird die Verweilzeit und entsprechend die Kapazität erhöht.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Äthylchlorthioformiat durch Umsetzung von Äthylmercaptan mit Phosgen in Gegenwart eines Katalysators, welcher Aktivkohle enthält, in einem zwei nacheinander angeordnete Reaktoren enthaltenden System, dadurch gekennzeichnet, dass man den zweiten Reaktor als kontinuierlichen Flüssigphasenreaktor betreibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) Äthylmercaptan in einer ersten kontinuierlichen Flüssigphasen-Reaktionszone in Gegenwart eines Katalysators, welcher Aktivkohle enthält, mit Phosgen in Berührung bringt;
- b) das erste Reaktionsprodukt aus der ersten Reaktionszone entfernt;
- c) das erste Reaktionsprodukt in einer zweiten kontinuierlichen Flüssigphasen-Reaktionszone mit einem Katalysator, welcher Aktivkohle enthält, in Berührung bringt; und
- d) das zweite Reaktionsprodukt, welches Äthylchlorthioformiat enthält, aus der zweiten Reaktionszone entfernt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufe c) bei einer durchschnittlichen Austrittstemperatur zwischen 10 und 50°C betreibt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufe c) bei einer durchschnittlichen Austrittstemperatur zwischen 10 und unterhalb 50°C betreibt.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Stufe c) mit einer Verweilzeit von 45 bis 90 Minuten arbeitet.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in die Stufe a) einen Überschuss an flüssigem Phosgen zuführt.

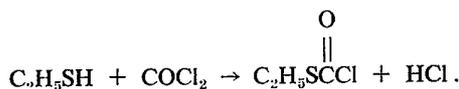
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in die Stufe c) einen Überschuss an flüssigem Phosgen zuführt.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Stufe d) nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien abtrennt und der Stufe c) zuführt.

9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Stufe d) nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien abtrennt und der Stufe a) zuführt.

10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe c) das erste Reaktionsprodukt in den unteren Teil eines Festbett-Reaktors, welcher ein Aktivkohle-katalysatorbett enthält, einführt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Äthylchlorthioformiat durch Umsetzung von Äthylmercaptan mit Phosgen in Gegenwart eines Aktivkohlekatalysators nach dem Schema



Äthylchlorthioformiat ist ein nützliches Zwischenprodukt für die Herstellung von als Herbizid wirksamen Thiocarbatmen. Die Umsetzung von Äthylmercaptan und Phosgen zum Äthylchlorthioformiat wird in der US-PS 3 165 544 im Laboratoriumsmassstab beschrieben. Dabei wird betont, dass die Temperaturen während der Umsetzung so niedrig, wie dies noch bei einer vernünftigen Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist, gehalten werden sollen, da sich bei hohen Temperaturen bedeutende Mengen des Alkyldisulfidnebenproduktes bilden. Als maximale Temperatur bei der Verwendung

von Äthylmercaptan werden Temperaturen zwischen etwa 75° und etwa 140°C empfohlen.

Ein Verfahren zur Herstellung von Äthylchlorthioformiat nach dieser Reaktion verwendet zwei nacheinander angeordnete Katalysatorbetten mit Aktivkohle. Das erste Katalysatorbett wird vorzugsweise in den Röhren eines mehrere Röhren aufweisenden Reaktors angeordnet; das zweite Reaktionsbett in Form eines Festbettreaktors mit einem einzigen Katalysatorbett. Der erste Reaktor wird als kontinuierlicher Flüssigphasenreaktor, insbesondere als ein Röhrenreaktor mit aufwärts gerichtetem Materialstrom, wobei die Ausgangsmaterialien unten eingeführt und die Produkte oben abgeführt werden, betrieben. Das teilweise umgesetzte Reaktionsgemisch wird dann oben in den zweiten Reaktor, welcher als Festbett mit abwärts gerichtetem Materialstrom (Rieselturm) betrieben wird, geleitet. Das heisst, der zweite Reaktor wird mit einer kontinuierlichen Gasphase betrieben, da der entstehende gasförmige Chlorwasserstoff kontinuierlich durch das Bett nach oben fliesst. Die Reaktionsprodukte werden aus dem unteren Teil des zweiten Reaktors entnommen und weiter der Vorrichtung zur Abtrennung von Äthylchlorthioformiat zugeführt. Dieses Verfahren ergibt jedoch nur etwa 91- bis etwa 95%iges Äthylchlorthioformiat. Der grösste Teil der Verunreinigung ist Diäthyl-disulfid, welches in einer Menge von 3 bis 7% vorhanden ist und der grösste Teil der verbleibenden Verunreinigung ist Diäthyl-dithiocarbonat.

Ziel dieser Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Äthylchlorthioformiat durch Umsetzung von Äthylmercaptan und Phosgen in Gegenwart eines Aktivkohlekatalysators zu finden.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, bei welchem nur eine minimale Menge an Diäthyl-disulfidnebenprodukt entsteht.

Ein drittes Ziel dieser Erfindung ist es, ein Verfahren mit verbesserter Produktionskapazität zu finden.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist, ein Verfahren mit guter Temperaturkontrolle in den Reaktoren zu finden.

Ausserdem soll erfindungsgemäss eine gute Umwandlung von Äthylmercaptan zu Äthylchlorthioformiat stattfinden.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Herstellung von Äthylchlorthioformiat durch Umsetzung von Äthylmercaptan mit Phosgen in Gegenwart eines Aktivkohlekatalysators in einem zwei nacheinander angeordnete Reaktoren enthaltenden System, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man den zweiten Reaktor als kontinuierlichen Flüssigphasenreaktor betreibt.

Bevorzugt wird das Verfahren ausgeführt, indem man

- a) Äthylmercaptan in einer ersten kontinuierlichen Flüssigphasen-Reaktionszone in Gegenwart eines Katalysators, welcher Aktivkohle enthält, mit Phosgen in Berührung bringt;
  - b) das erste Reaktionsprodukt aus der ersten Reaktionszone entfernt;
  - c) das erste Reaktionsprodukt in einer zweiten kontinuierlichen Flüssigphasen-Reaktionszone mit einem Katalysator, welcher Aktivkohle enthält, in Berührung bringt; und
  - d) das zweite Reaktionsprodukt, welche Äthylchlorthioformiat enthält, aus der zweiten Reaktionszone entfernt.
- Eine Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird im einzelnen anhand der Zeichnung, welche ein allgemeines Fliessschema zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens darstellt, beschrieben.

Äthylmercaptan in der Leitung 1 wird mit Phosgen in der Leitung 2 vermischt und die Mischung durch Leitung 4 in den unteren Teil des ersten Reaktors 10 eingeführt. Reaktor 10 wird bezüglich der Ausgangsmaterialien und der Produkte in einer kontinuierlichen Flüssigphase betrieben. Reaktor 10

ist vorzugsweise ein Röhrenreaktor mit Festbett, welcher eine Anzahl von mit Aktivkohle geführten Rohre aufweist, wobei die Teilchengröße der Kohle so gewählt wird, dass jede der Röhren in der üblichen Weise als ein Miniaturfestbettreaktor wirkt. Die Ausgangsmaterialien in Leitung 4 werden in den unteren Teil des Reaktors, dabei in den unteren Enden der einzelnen Röhren eingeführt, und strömen aufwärts durch diese Röhren. Die durchschnittliche Austrittstemperatur beträgt im allgemeinen 0° bis 70°C, vorzugsweise 0° bis 50°C. Der Druck beträgt 0 bis 10,5 atü, vorzugsweise 0 bis 3,52 atü.

Die teilweise umgesetzten Produkte werden aus dem oberen Teil des ersten Reaktors 10 durch Leitung 6 entfernt und durch Leitung 8 in den zweiten Reaktor 11 geführt. Reaktor 11 enthält ein Katalysatorfestbett 12 aus Aktivkohle. Die Umsetzung wird im Reaktor 11 in kontinuierlicher Flüssigphase ausgeführt. Wie es in der Figur dargestellt wird, werden die Ausgangsmaterialien in den unteren Teil des Reaktors 11 eingeführt, so dass dieser Reaktor unter sogenannten «überfluteten aufwärts» Bedingungen betrieben wird. Im allgemeinen beträgt die Austrittstemperatur zwischen 0° und 70°C, vorzugsweise zwischen 10° und 50°C, insbesondere einer Temperatur innerhalb dieses Bereiches unterhalb 50°C. Der Druck beträgt zwischen 0 und 10,5 atü, vorzugsweise zwischen 0 und 3,52 atü. Die Verweilzeit im Reaktor 11 beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 180 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 und 90 Minuten.

Die Reaktionsprodukte werden aus dem Reaktor 11 durch die obere Leitung 9 entnommen und der Trennungstrommel 13 zugeführt, aus der das Äthylchlorthioformiat durch Leitung 15 entnommen und der weiteren Reinigung zugeführt wird. Gasförmige Nebenprodukte (in erster Linie Chlorwasserstoff mit etwas nicht umgesetztem Phosgen) werden durch Leitung 14 entnommen und einer (nicht gezeigten) Reinigungsvorrichtung zugeführt, wo nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien zur Wiederverwendung zurückgewonnen und Chlorwasserstoff weiterverarbeitet wird.

Wenn der zweite Reaktor 11 als kontinuierlicher Gasphasenreaktor, wie das aus dem Stand der Technik bereits bekannt ist, d.h. als eine Rieselkolonne (trickle flow) mit Festbett betrieben wird, kann die durchschnittliche Austrittstemperatur auch zwischen 0° und 70°C gehalten werden. Durch das Arbeiten nach dem bekannten Verfahren wird jedoch infolge des schlechten Wärmetransportes ein ungleichmässiges Temperaturprofil quer durch den Reaktor erhalten, wodurch örtliche Hochtemperaturzonen (hot spots) entstehen. Aus der US-PS 3 165 544 ist es bekannt, dass unerwünscht hohe Temperaturen die Bildung des Nebenproduktes Diäthylsulfid fördern. Die Gegenwart von Hochtemperaturzonen (hot spot) im Reaktor 11 begünstigen deshalb die Bildung dieses Nebenproduktes.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren wird der zweite Reaktor 11 als kontinuierlicher Flüssigphasenfestbett-Reaktor betrieben, wodurch eine merkliche Verminderung der Diäthylsulfidbildung bewirkt wird, da durch ein solches Verfahren ein besserer Wärmetransport und eine gleichmässige Temperaturverteilung durch das Katalysatorbett bewirkt wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren mit dem Reaktor 11 als kontinuierlicher Flüssigphasenreaktor bewirkt eine Erhöhung der Verweilzeit während der zweiten Reaktion bei gleicher Durchflussmenge wie nach dem bekannten Verfahren um einen Faktor von wenigstens 10. Überraschenderweise ergibt eine so lange Verweilzeit (beispielsweise 45 bis 90 Minuten anstelle von 4 bis 5 Minuten) keine erhöhte Bildung an Nebenprodukten, so lange die Temperatur unter guter Kontrolle gehalten wird. Im anderen Fall kann die Durchsatzgeschwindigkeit des Materials erhöht werden, um niedrigere Verweilzeiten in diesem Reaktor und erhöhte Kapazität wie auch erhöhte Umsetzung von Äthylmercaptan zu Chlorthio-

formiat zu bewirken. Vorzugsweise wird die Durchsatzgeschwindigkeit auf das 2- bis 2½fache des bekannten Verfahrens erhöht. Bei erhöhten Durchsatzgeschwindigkeiten wird die Verweilzeit auch im ersten Reaktor 10 vermindert.

Die erwünschte Temperaturkontrolle im Reaktor 11 und während des ganzen Verfahrens kann durch Einführen eines Überschusses an flüssigem Phosgen verbessert werden. Dieser Überschuss kann entweder aus einem Teil der Zuführung in Leitung 2 stammen oder getrennt in den Reaktor 10 eingeführt werden. Ein Teil oder der ganze Überschuss wird unter normalen Reaktionsbedingungen im Reaktor 11 verdampfen, wodurch während der Reaktion entstandene Wärme absorbiert wird.

Eine andere Möglichkeit, um die Temperatur zu kontrollieren und gleichzeitig die Gesamtproduktion an Äthylchlorthioformiat zu erhöhen, ist die Rückführung eines relativ kalten Stromes 5, welcher aus in der Zeichnung nicht gezeigten Vorrichtungen stammt und in erster Linie nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien enthält. Vorzugsweise wird dieser Rückstrom in Leitung 5 durch die Leitungen 7 und 8 in den Reaktor 11 eingeführt und dadurch zur Erhaltung der gewünschten niedrigen Temperatur im Reaktor 11 beitragen. Diese Temperatur liegt vorzugsweise unterhalb 50°C. Der Rückstrom 5 kann auch durch die Leitungen 3 und 4 in den ersten Reaktor 10 zurückgeführt werden. Insbesondere wird die gewünschte Temperatur durch Verwendung eines Überschusses an flüssigem Phosgen und Einleiten des Rückstromes in den Reaktor 11 aufrechterhalten. Wie es in den nachfolgenden Beispielen gezeigt wird, wird durch das erfindungsgemässe Verfahren annähernd 94% des verwendeten Äthylmercaptans umgesetzt, wobei ein Produkt von 98%iger Reinheit, das im allgemeinen weniger als 1% Diäthylsulfid enthält, erhalten wird. Zusätzlich ergibt die Verwendung eines kontinuierlichen Flüssigphasenreaktors durch die Erhöhung der Verweilzeit eine grössere Kapazität als ähnliche Vorrichtungen, welche als Füllkörperreaktoren mit nach unten gerichtetem Materialstrom betrieben werden, in denen die Verweilzeit wesentlich kürzer ist. Ausser dem überfluteten Aufstromreaktor, wie er in der Zeichnung dargestellt ist, kann Reaktor 11 als kontinuierlicher Flüssigphasenreaktor auch in einer anderen geeigneten Weise, beispielsweise als überfluteter Festbettreaktor mit nach unten gerichtetem Materialstrom, betrieben werden.

#### Beispiel 1

Ein aus zwei Reaktoren bestehendes System wird, wie in der Figur gezeigt, verwendet, das eine Kapazität zur Herstellung von etwa 25 850 kg/Tag Äthylchlorthioformiat besitzt. Der erste Reaktor ist ein Röhrenreaktor mit Aufwärtsfluss, dessen Röhren mit Aktivkohlekatalysator bepackt sind. Der zweite Reaktor ist ein Reaktor, welcher ein Festbett mit Aktivkohle enthält und als ein Reaktor mit Aufwärtsstrom arbeitet.

In den ersten Reaktor, der dem Reaktor 10 der Figur entspricht, werden 10,2 kg/mol/Stunde Phosgen und 9,3 kg/mol/Stunde Äthylmercaptan eingeführt. Der Reaktor arbeitet bei einer Einlasstemperatur von 15° bis 40°C, einer Austrittstemperatur von 50° bis 65°C und einem Austrittsdruck von 2,1 bis 2,53 atü. Die teilweise umgesetzten Produkte aus dem ersten Reaktor werden in den unteren Teil des zweiten Reaktors zusammen mit einem Rückstrom, der 4,9 kg/mol/Stunde Phosgen und 21 kg/mol/Stunde Äthylchlorthioformiat enthält, eingeführt. Der zweite Reaktor arbeitet bei einer Einlasstemperatur von 18° bis 26°C, einer Austrittstemperatur von 33° bis 49°C, einem Auslassdruck von 1,69 bis 1,97 atü und einer Verweilzeit von etwa 75 Minuten.

Die Umwandlung von Äthylmercaptan zum Chlorthioformiat war 94%ig. Das Produkt wurde in 98%iger Reinheit

erhalten und enthält 0,5 bis 1% Diäthylsulfid und etwa 1% Diäthylthiocarbonat.

*Beispiel 2*

Es wird das gleiche System verwendet wie in Beispiel 1, aber die Fließgeschwindigkeiten der Materialien werden erhöht, um eine Kapazität von ca. 51 699 kg/Tag von Äthylchlorthioformiat zu erreichen. Die Fließgeschwindigkeiten an eingeleitetem Phosgen und Äthylmercaptan waren 20,3 kg.mol/Stunde bzw. 18,5 kg.mol/Stunde. Der Rückstrom

wurde mit einer Geschwindigkeit von 9,7 kg.mol/Stunde Phosgen und 4,3 kg.mol/Stunde Äthylchlorthioformiat geführt. Die Arbeitstemperaturen und Drücke waren praktisch die gleichen wie in Beispiel 1. Die Verweilzeit der Materialien im zweiten Reaktor wurde auf etwa 35 Minuten herabgesetzt. Das Äthylchlorthioformiat wurde wieder in 98%iger Reinheit erhalten, und die Umsetzung von Äthylmercaptan erfolgte 94%ig. Der Diäthylsulfidgehalt des Produkts betrug 0,5 bis 1%, der Gehalt an Diäthylthiocarbonat etwa 0,5%.

