

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

106848

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 26.11.76 (P. 193955)

Pierwszeństwo: 28.11.75 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

Opis patentowy opublikowano: 25.09.1980

Int. Cl.<sup>8</sup> C07C 153/09

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Carlo Galileo Alesandrini

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport (Stany  
Zjednoczone Ameryki)

## Sposób wytwarzania chlorotiomrówczanu etylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorotiomrówczanu etylu na drodze reakcji merkaptanu etylowego z fosgenem w obecności węgla aktywnego jako katalizatora.

Chlorotiomrówczanu etylu jest użytecznym półproduktem do wytwarzania chwastobójczych tiokarbaminianów. Reakcję pomiędzy merkaptanem etylowym i fosgenem prowadzącą do wytworzenia chlorotiomrówczanu etylu omówiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3, 165, 544. Opisany tam proces, polegający na kontaktowaniu reagentów w obecności węgla aktywnego jako katalizatora, prowadzono w urządzeniach laboratoryjnych jednostopniowo. Stwierdzono, że temperaturę reakcji należy utrzymywać na możliwie najniższym poziomie, dającym jeszcze dostateczną szybkość reakcji, ponieważ w wyższych temperaturach następuje tworzenie się, w znaczniejszych ilościach, dwusiarczku alkilowego jako produktu ubocznego. Zaproponowano maksymalną temperaturę tej reakcji przy zastosowaniu merkaptanu etylowego w granicach od około 75°C do około 140°C.

W przemysłowych procesach wytwarzania chlorotiomrówczanu etylu reakcję prowadzi się dwustopniowo, stosując dwa katalityczne złoża węgla aktywnego ułożone szeregowo. Pierwsze złoże korzystnie jest umieszczone w rurkach reaktora wielorurkowego, zaś drugie stanowi pojedyncze złoże nieruchome w reaktorze. Pierwszy reaktor działa ja-

2

ko reaktor z ciągłą fazą ciekłą, a mówiąc dokładniej jako rurowy reaktor katalityczny o przepływie ku górze, w którym materiały wejściowe wprowadza się u dołu aparatu, a produkty odbiera się w jego górnej części. Częściowo przereagowaną mieszaninę wprowadza się następnie na szczyt drugiego reaktora, który działa jako reaktor zraszany (o przepływie ku dołowi) ze złożem nieruchomym. Oznacza to, że drugi reaktor działa z ciągłą fazą gazową, ponieważ stanowiący produkt gazowy chlorowódz przeplwya w sposób ciągły przez złoże katalizatora w kierunku ku górze. Produkty reakcji odprowadza się z dolnej części drugiego reaktora i kieruje do urządzenia oddzielającego chlorotiomrówczanu etylu, o przepływie ku dołowi. Stwierdzono, że w procesie tym otrzymuje się chlorotiomrówczanu etylu o czystości zaledwie od około 91 do około 95%. Głównym zanieczyszczeniem jest dwusiarczek dwuetylowy występujący w ilości około 3—7%, zaś większość w reszcie zanieczyszczeń stanowi dwutioweglan dwuetylowy.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie ulepszonego sposobu prowadzenia procesu wytwarzania chlorotiomrówczanu etylu na drodze reakcji merkaptanu etylowego z fosgenem w obecności węgla aktywnego jako katalizatora, pozwalającego zmniejszyć ilość dwusiarczku dwuetylowego powstającego jako produkt uboczny, zwiększyć zdolność produkcyjną, łatwo utrzymywać właściwą temperaturę w reaktorach oraz uzyskać wyso-

stopień przemiany merkaptanu etylowego w chlorotiomrówczan etylu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się w sposób ciągły w dwóch kolejnych strefach reakcji, przy czym w obu strefach reakcji utrzymuje się ciągłą fazę ciekłą a produkt reakcji zawierający chlorotiomrówczan etylu usuwa się z drugiej strefy reakcji.

Wynalazek omówiono szczegółowo powołując się na rysunek, przedstawiający uproszczony schemat technologiczny procesu.

Merkaptan etylowy z przewodu 1 łączy się z fosgenem z przewodu 2 i mieszaninę wprowadza się przewodem 4 do dolnej części reaktora 10. Reaktor 10 pracuje z ciągłą fazą ciekłą reagentów i produktów. Korzystnie reaktor 10 jest reaktorem rurowym o nieruchomym złożu katalizatora, zawierającym liczne rurki wypełnione węglem aktywowanym o odpowiedniej wielkości ziaren, tak że każda z rur działa w konwencjonalny sposób jako miniaturowy reaktor o złożu nieruchomym. Reagenty w strumieniu 4 wprowadza się do dolnej części reaktora, skąd wędrują do dolnej części poszczególnych rurek, a następnie przepływają przez rurki w kierunku ku górze. Średnią temperaturę na wylocie utrzymuje się zwykle w granicach od około 0° do około 70°C, korzystnie od około 0° do około 50°C. Ciśnienie utrzymuje się w granicach od około 1 do około 11,6 kg/cm<sup>2</sup>, korzystnie od około 1 do około 4,5 kg/cm<sup>2</sup>.

Częściowo przereagowane produkty z pierwszego reaktora 10 usuwa się z jego górnej części i przelewem przez przewód 6 wprowadza się przewodem 8 do drugiego reaktora 11. Reaktor 11 zawiera nieruchome złożo 12 węgla aktywnego. Reakcja zachodzi do końca w reaktorze 11 w ciągłej fazie ciekłej. Jak przedstawiono na rysunku, uzyskuje się to przez wprowadzenie reagentów do dolnej części reaktora 11, tak iż reaktor ten działa jako tzw. „reaktor przelewowy o przepływie ku górze.” Reaktor zwykle pracuje przy średniej temperaturze na wylocie od około 0° do około 70°C, korzystnie od około 10° do około 50°C, a najkorzystniej w temperaturze poniżej 50°C. Ciśnienie utrzymuje się w granicach od około 1 do 11,6 kg/cm<sup>2</sup>, korzystnie od około 1 do około 4,5 kg/cm<sup>2</sup>. Czas przebywania reagentów w reaktorze 11 wynosi zwykle od około 1 do około 180 minut, korzystnie od około 5 do około 90 minut.

Produkty reakcji usuwa się z reaktora 11 przelewem do przewodu 9 i kieruje do bębna rozdzielającego 13, skąd stanowiący produkt chlorotiomrówczan etylu usuwa się przewodem 15 do dalszego oczyszczenia. Gazowe produkty uboczne (przede wszystkim chlorowodór i nieco nieprereagowanego fosgeny) odprowadza się przewodem 14 i kieruje do urządzenia oczyszczającego o przepływie ku dołowi (nie pokazanego na rysunku) celem odzyskania nieprereagowanych materiałów wyjściowych, które się zawraca, oraz usunięcia i dalszego wykorzystania chlorowodoru.

Jeśli, jak to miało miejsce w dotychczasowych rozwiązaniach, drugi reaktor 11 działa jako reaktor o ciągłej fazie gazowej (na przykład jako zraszany reaktor o złożu nieruchomym) średnią temperaturę

na wylocie można również utrzymywać w granicach od około 0°C do około 70°C jak w omawianym sposobie. Jednak praca według dotychczasowego stanu techniki daje nierównomierny profil temperatury w reaktorze na skutek niekorzystnych warunków przenoszenia ciepła, dając lokalne strefy o wysokiej temperaturze tzw. „punkty gorące”. Wiadomo z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3165544, że niepożądanie wysoka temperatura powoduje tworzenie się dwusiarczku dwuetylowego jako produktu ubocznego. Dlatego też występowanie punktów gorących w reaktorze 11 zwiększa możliwość powstawania tego produktu ubocznego.

Natomiast przy prowadzeniu procesu sposobem według niniejszego wynalazku, to jest przy pracy drugiego reaktora 11 jako reaktora z wypełnieniem o ciągłej fazie ciekłej, uzyskuje się znaczne zmniejszenie tworzenia się dwusiarczku dwuetylowego, ponieważ takie prowadzenie procesu zapewnia lepsze warunki wymiany ciepła i bardziej jednorodny rozkład temperatury w złożu katalizatora.

Prowadzenie procesu według niniejszego wynalazku, z reaktorem 11 jako reaktorem o ciągłej fazie ciekłej, daje wzrost czasu przebywania w drugim reaktorze przy tej samej szybkości przepływu jak dotychczas stosowano, co najmniej około dziesięciokrotnie. Niespodziewanie stwierdzono, że prowadzenie procesu przy tak długim czasie przebywania (np. 45—90 min. zamiast 4—5 min.) nie powoduje wzrostu ilości powstającego produktu ubocznego, o ile temperaturę utrzymuje się w pożądanym zakresie. Alternatywnie można zwiększyć szybkość przepływu reagentów celem prowadzenia reaktora przy niższych czasach przebywania i zwiększonej zdolności produkcyjnej, jednocześnie zwiększając stopień przemiany merkaptanu etylowego w chlorotiomrówczan. Korzystnie można zwiększyć szybkość przepływu od około 2—2,5 raza większej niż dotychczas stosowano. Przy zwiększonej szybkości przepływu zmniejsza się również czas przebywania w pierwszym reaktorze 10.

Pożądaną kontrolę temperatury w reaktorze 11 i w całym procesie można polepszyć przez wprowadzenie do układu nadmiaru ciekłego fosgeny, albo jako część surowca wprowadzanego przewodem 2, albo też oddzielnie wprowadzając go do reaktora 10. Część lub cały ten nadmiar fosgeny będzie odparowywać w normalnych warunkach prowadzenia reakcji w reaktorze 11, przy czym odparowanie to absorbuje ciepło wydzielające się w wyniku reakcji.

Jako alternatywną metodę kontroli temperatury, która również pomaga w zwiększeniu całkowitej zdolności produkcyjnej chlorotiomrówczanu etylu, jest zawracanie stosunkowo chłodnego strumienia 5 uzyskanego z urządzenia o przepływie ku dołowi (niepokazanego), przy czym strumień ten zawiera przede wszystkim nieprereagowane substancje wyjściowe. Korzystnie, zawracany strumień z przewodu 5 wprowadza się do reaktora 11 przewodami 7 i 8 i jego obecność pomaga w utrzymaniu dostatecznie niskiej temperatury w reaktorze 11, korzystnie na poziomie poniżej 50°C. Alternatywnie zawrotny strumień 5 można wprowadzać

przewodami 3 i 4 do pierwszego reaktora 10. Najkorzystniej, kontrolę temperatury dokonuje się przez połączenie wykorzystania nadmiaru ciekłego fosgeny i wprowadzanie zawrotowego strumienia do reaktora 11.

Prowadzenie procesu zgodnie z niniejszym wynalazkiem, jak to będzie można stwierdzić na podstawie podanego dalej przykładu, daje stopień przemiany wyjściowego merkaptanu etylowego w przybliżeniu 94%, przy czym uzyskuje się produkt o czystości około 98%, zawierający zwykle poniżej 1% dwusiarczku dwuetylowego. Ponadto zastosowanie reaktora o ciągłej fazie ciekłej poprzez zwiększenie czasu przebywania daje większą zdolność produkcyjną niż w przypadku aparatu pracującego z przepływem ku dołowi o charakterze zraszanego reaktora z wypełnieniem, w którym czas przebywania jest znacznie krótszy. Jako alternatywę dla reaktora „zalanego z przepływem ku górze”, jak przedstawiono na rysunku, reaktor 11 może pracować jako reaktor o ciągłej fazie ciekłej w inny dogodny sposób np. jako zalany reaktor ze złożem nieruchomym, o przepływie ku dołowi.

Poniższe przykłady ilustrują praktyczne zastosowanie niniejszego wynalazku.

Przykład I. Wykorzystano przedstawiony na rysunku układ dwóch reaktorów o zdolności produkcyjnej około 25 900 kg chlorotiomrówczanu etylu dziennie. Pierwszy reaktor był reaktorem rurowym o przepływie ku górze, w którym rurki wypełniono węglem aktywnym jako katalizatorem. Drugi reaktor był reaktorem o złożu nieruchomym zawierającym katalizator węglowy i pracował jako reaktor o przepływie ku górze.

Do pierwszego reaktora, odpowiadającego reaktorowi 10 na rysunku, wprowadzano na godzinę 10,1 kmoli fosgeny i 9,2 kmoli merkaptanu etylowego. Reaktor pracował przy temperaturze na wlocie około 15–40°C, temperaturze na wylocie około 50–65°C i przy ciśnieniu na wylocie około 3,1–3,5 kg/cm<sup>2</sup>. Częściowo przereagowane produkty z pierwszego reaktora wprowadzano do dolnej części drugiego reaktora wraz ze strumieniem zwracanych reagentów, który wynosił na godzinę 5 kmoli fosgeny i 2 kmole chlorotiomrówczanu etylu. Drugi reaktor pracował przy temperaturze na wlocie około 18–26°C, temperaturze na wylocie około 33–49°C, przy ciśnieniu na wylocie około 2,8–3,0 kg/cm<sup>2</sup> i czasie przebywania około 75 minut.

Stopień przemiany merkaptanu etylowego w chlorotiomrówczan wynosił 94%. Wytworzony produkt miał czystość 98% i zawierał około 0,5–1% dwusiarczku dwuetylowego i około 1% dwutlenowęgla dwuetylowego.

Przykład II. Wykorzystano ten sam układ reaktorów jak w przykładzie I, lecz szybkości przepływu reagentów zwiększono tak, aby uzyskać dzienną zdolność produkcyjną chlorotiomrówczanu etylu około 51 700 kg. Szybkości przepływu wprowadzanego fosgeny i merkaptanu etylowego wy-

nosiły na godzinę odpowiednio 20,3 i 18,5 kmoli. Strumień zawrotowy wnosił na godzinę 9,7 i 4,3 kmoli odpowiednio fosgeny i chlorotiomrówczanu etylu. Temperatury i ciśnienia pracy były zasadniczo takie same jak w przykładzie I. Czas przebywania materiałów w drugim reaktorze został zmniejszony do około 35 minut. Również i tym razem otrzymano chlorotiomrówczan etylu o czystości 98%, przy stopniu przemiany merkaptanu etylowego 94%. Produkt zawierał około 0,5–1% dwusiarczku dwuetylowego i około 0,5% dwutlenowęgla dwuetylu.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorotiomrówczanu etylu na drodze reakcji merkaptanu etylowego z fosgenem w obecności węgla aktywnego jako katalizatora, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w sposób ciągły w dwóch kolejnych strefach reakcji, przy czym w obu strefach reakcji utrzymuje się ciągłą fazę ciekłą a produkt reakcji zawierający chlorotiomrówczan etylu usuwa się z drugiej strefy reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugiej strefie reakcji proces prowadzi się przy średniej temperaturze na wylocie od około 10° do około 50°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugiej strefie reakcji proces prowadzi się przy średniej temperaturze na wylocie od około 10° do poniżej 50°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugiej strefie reakcji proces prowadzi się przy czasie przebywania od około 5 do około 90 minut.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugiej strefie reakcji proces prowadzi się przy czasie przebywania od około 45 do około 90 minut.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadmiar ciekłego fosgeny wprowadza się do pierwszej strefy reakcji.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadmiar ciekłego fosgeny wprowadza się do drugiej strefy reakcji.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odzyskuje się nieprzereagowane substancje wyjściowe z końcowego produktu stanowiącego chlorotiomrówczan etylu i zwraca je do pierwszej strefy reakcji.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odzyskuje się nieprzereagowane substancje wyjściowe z końcowego produktu stanowiącego chlorotiomrówczan etylu i zwraca je do drugiej strefy reakcji.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugiej strefie reakcji proces prowadzi się w reaktorze zawierającym nieruchome złożo węgla aktywnego jako katalizatora, a produkt reakcji z pierwszej strefy reakcji wprowadza się do dolnej części złoża.

