



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.II.1967 (P 119 196)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XI.1968

Kl. 12 i, 25/10

MKP C 01 b 25/10

UKD 661.638

Współtwórcy wynalazku: Romuald Malinowski, Franciszek Pastwa, Bohdan Śledziński, Jan Woźniak

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób prowadzenia procesu syntezy tiochlorku fosforu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia ciągłego procesu syntezy tiochlorku fosforu polegający na reakcji trójlorku fosforu z siarką wobec katalizatora.

Tiochlorek fosforu jest jednym z podstawowych półproduktów w przemyśle związków fosforoorganicznych, gdzie stosowany jest do wytwarzania pochodnych kwasów tionofosforowych, między innymi szeregu ważnych insektycydów jak np. metyloparation, fenitrothion, fenchlorfos, bromofos i wiele innych.

Spośród wielu znanych metod otrzymywania tiochlorku fosforu praktyczne znaczenie mają metody polegające na reakcji trójlorku fosforu z siarką, w podwyższonej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem, w obecności katalizatorów. Sposoby te posiadają jednak tę niedogodność, że ze względu na rodzaj i ilość stosowanych katalizatorów są trudne lub wręcz niemożliwe do zastosowania w ciągłym procesie produkcyjnym i dlatego w znanych rozwiązaniach technologicznych realizowane są jako periodyczne.

Duże ilości ciepła wydzielane w silnie egzotermicznej reakcji trójlorku fosforu z siarką, oraz zmienna i malejąca szybko z biegiem czasu aktywność stosowanych katalizatorów czynią ten proces niebezpiecznym i utrudniają w znacznym stopniu prowadzenie go w sposób kontrolowany, zmuszając, do stosowania wysokosprawnych chło-

2

dnic oraz niskich współczynników napełniania reaktora. Ograniczenia tego typu są niezbędne ze względu na bezpieczeństwo pracy i zagrożenie spowodowane gwałtownym przebiegiem procesu, nie likwidują one jednak jego całkowicie i prowadzą do znacznego obniżenia zdolności produkcyjnej instalacji.

Jednym z najbardziej dogodnych katalizatorów dla syntezy tiochlorku jest glin metaliczny (opis patentowy NRF nr 1.145589) w postaci rozdrobnionej. Jednakże reakcja trójlorku fosforu z siarką prowadzona wobec tego katalizatora przebiega zbyt energicznie i w celu jej złagodzenia proces prowadzi się w obecności tiochlorku fosforu spełniającego rolę środowiska i moderatora reakcji. Wydajności uzyskiwane w tych warunkach są dość dobre i sięgają 93%.

Sposób wytwarzania tiochlorku fosforu opisany w wyżej wymienionym opisie patentowym NRF jest sposobem periodycznym i polega na wprowadzeniu porcjami odpowiednich ilości trójlorku fosforu i siarki do reaktora zawierającego katalizator i buforujący reakcję, tiochlorek fosforu. Wprowadzenie każdej kolejnej porcji reagentów wywołuje gwałtowny przebieg reakcji, która trwa aż do całkowitego ich wyczerpania. Cykl ten powtarzany jest tak długo, aż osiągnie się określone wypełnienie objętości reaktora. Proces dozowania surowców przerywa się wówczas

i wytworzony produkt oddestylowuje zbierając tiochlorok fosforu w temperaturze 124—126°C.

Omówiony wyżej sposób wytwarzania tiochloroku fosforu rozwiązuje w pewnym stopniu trudności związane z gwałtownym przebiegiem reakcji posiadając jednakże typowe niedogodności procesu periodycznego, a mianowicie małą zdolność produkcyjną aparatury w przeliczeniu na jednostkę pojemności, zwiększoną pracochłonność i ilość operacji pomocniczych, oraz zmienną jakość produktu.

Niedogodności te usuwa sposób według wynalazku, w którym syntezę tiochloroku fosforu z trójtchloroku fosforu i siarki, prowadzi się w podwyższonej temperaturze również w obecności tiochloroku fosforu i glinu metalicznego lub w obecności katalizatora stanowiącego produkt reakcji tiochloroku fosforu z glinem lub solą glinu. Sposób ten polega na tym, że proces prowadzi się w układzie składającym się z reaktora i kolumny rektyfikacyjnej, przy czym do reaktora wprowadza się w sposób ciągły i oddzielnymi przewodami trójtchlorok fosforu i siarkę, oraz jednym z tych przewodów glin metaliczny lub produkt reakcji tiochloroku fosforu z glinem, lub solą glinową.

Specjalnie przyrządzony katalizator stanowi produkt reakcji 1 mola tiochloroku fosforu z 0,3 mola glinu metalicznego. Używa się go w ilości około 10 g na 1 kg trójtchloroku fosforu. Można stosować także glin metaliczny, rozdrobniony w ilości około 2 g na 1 kg siarki. Katalizator sporządzony z tiochloroku fosforu i glinu wprowadza się osobno lub razem z trójtchlorkiem fosforu.

W przypadku stosowania glinu metalicznego wprowadza się go osobno lub razem z siarką. Powstające pary odprowadza się w sposób ciągły do kolumny rektyfikacyjnej w której rozdestylowuje się składniki mieszaniny zawracając nieprzereagowane lotne części do reaktora, natomiast tiochlorok fosforu odbiera się w sposób ciągły u dołu kolumny, w temperaturze co najmniej 125°C. Siarka i katalizator mogą być wprowadzone do reaktora także w sposób okresowy. Pary, o temperaturze co najmniej 115°C wychodzące z reaktora kierowane są do kolumny rektyfikacyjnej. Zawierają one 90—95% tiochloroku fosforu i 5—10% trójtchloroku fosforu.

Pary nieprzereagowanego trójtchloroku fosforu o temperaturze co najmniej 75°C odprowadza się z górnej części kolumny rektyfikacyjnej i po skropleniu w chłodnicy zawraca do reaktora.

Proces syntezy tiochloroku fosforu prowadzi się nieprzerwanie tak długo, aż w reaktorze nagromadzi się taka ilość zużytego katalizatora, że stanie się niezbędne oczyszczenie reaktora.

Sukcesywne wprowadzanie katalizatora o wysokiej aktywności pozwala znacznie obniżyć jego zużycie w porównaniu ze znanymi metodami i zmniejszyć zdecydowanie częstotliwość czyszczenia reaktora. W ten sposób przedłuża się okres utrzymywania w ruchu instalacji produkcyjnej.

Sposób według wynalazku pozwala na wytwarzanie tiochloroku fosforu o wysokiej czystości wynoszącej powyżej 98%, z wydajnością około 98%

w przeliczeniu na trójtchlorok fosforu. Sposób ten jest mało pracochłonny i charakteryzuje się znacznie korzystniejszymi wskaźnikami ekonomicznymi produkcji w porównaniu do znanych procesów. Ponadto jest on całkowicie bezpieczny, ponieważ eliminuje możliwość nagromadzenia nieprzereagowanych substratów, a prosta regulacja dozowania surowców pozwala prowadzić go w sposób w pełni kontrolowany a nawet w przypadku potrzeby przerywać proces w dowolnym momencie czasu. Stosunkowo niska temperatura środowiska reakcji oraz mała objętość aparatury i zawartej w niej mieszaniny reakcyjnej stanowią dodatkowe zalety, zarówno ze względu na bezpieczeństwo jest jak i ekonomikę procesu.

Przykład I. Do kolby o pojemności 2 litrów wprowadza się siarkę w ilości 0,19 kg/godz. oraz trójtchlorok fosforu w ilości 0,85 kg/godz. zawierający dodatek 1% katalizatora sporządzonego z tiochloroku fosforu i glinu metalicznego. Zawartość kolby miesza się utrzymując jej temperaturę w granicach 130—140°C. Powstający w miarę wprowadzenia reagentów tiochlorok fosforu oddestylowuje a jego pary o temperaturze 115—123°C kierowane są do kolumny rektyfikacyjnej.

Z dołu kolumny odprowadza się otrzymany czysty tiochlorok fosforu o temperaturze 126—127°C w ilości 1,02 kg/godz., który po ochłodzeniu zbiera się w odbieralniku. Pary ze szczytu kolumny o temperaturze powyżej 75°C, zawierające głównie nieprzereagowany trójtchlorok fosforu skrapla się w chłodnicy i zawraca do reaktora. Produkt reakcji w postaci bezbarwnej, klarownej cieczy, stanowi około 99%-owy tiochlorok fosforu. Wydajność procesu w przeliczeniu na trójtchlorok fosforu wynosi około 98%.

Przykład II. Do kolby o pojemności 2 litrów wprowadza się trójtchlorok fosforu w ilości 0,85 kg/godz. oraz siarkę w ilości 0,19 kg/godz. zawierającą dodatek 0,2% sproszkowanego glinu metalicznego. Zawartość kolby miesza się utrzymując jej temperaturę w granicach 130—140°C. Powstający w miarę wprowadzania reagentów tiochlorok fosforu oddestylowuje a jego pary o temperaturze powyżej 115°C kieruje się do kolumny rektyfikacyjnej.

Z dolnej części kolumny odprowadza się gotowy tiochlorok o temperaturze 126—127°C, w ilości 1,02 kg/godz., który po ochłodzeniu gromadzi się w odbieralniku. Pary o temperaturze powyżej 75°C wychodzące ze szczytu kolumny a składające się głównie z nieprzereagowanego trójtchloroku fosforu skrapla się w chłodnicy i zawraca do reaktora. Produkt reakcji w postaci bezbarwnej, klarownej cieczy stanowi około 99%-owy tiochlorok fosforu. Wydajność procesu w przeliczeniu na trójtchlorok fosforu wynosi około 98%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tiochloroku fosforu przez reakcję trójtchloroku fosforu z siarką, w obecności glinu metalicznego i tiochloroku fosforu,

w temperaturze 125°C—150°C i pod ciśnieniem normalnym oraz przez oddestylowanie wytworzonego tiochlorku fosforu **znamienny tym**, że proces prowadzi się w układzie składającym się z reaktora i kolumny rektyfikacyjnej, przy czym do reaktora wprowadza się w sposób ciągły i oddzielnymi przewodami trójchlorek fosforu i siarkę, oraz jednym z tych przewodów glin metaliczny lub produkt reakcji tiochlorku fosforu z glinem, lub solą glinową, a wydzielające się pary odprowadza się w sposób ciągły do kolumny rektyfikacyjnej w której oddziela się nieprzereagowane lotne części i zawraca do reaktora, zaś tiochlorek fo-

sforu odbiera się u dołu kolumny w temperaturze conajmniej 125°C.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się produkt reakcji 1 mola tiochlorku fosforu i 0,3 mola metalicznego glinu.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, 2 **znamienna tym**, że siarkę i katalizator wprowadza się do reaktora okresowo.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, 3 **znamienny tym**, że kolumnę rektyfikacyjną zasila się w sposób ciągły wychodzącymi z reaktora parami o temperaturze conajmniej 115°C.