

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 271 116 A5

4(51) C 07 F 9/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 F / 316 661 6
(31) 789.025

(22) 16.10.86
(32) 18.10.85

(44) 23.08.89
(33) US

(71) siehe (73)
(72) Young, Kai W.; Zullo, John J., US
(73) Rhône-Poulenc Nederlands, 1180 AA Amstelveen, NL
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure

(55) verbessertes Verfahren, niedrige Kosten, hohe Ausbeuten, hochreines Produkt

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorethylen-phosphonsäure für die Anwendung in der Landwirtschaft als Pflanzenschutzmittel. Für die Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure wird 2-Chlor-ethylphosphonsäurebis-(2-chlor-ethylester) zusammen mit wasserfreiem Chlorwasserstoff in eine Reaktionszone gebracht. Erfindungsgemäß wird das Reaktionsprodukt Ethylenchlorid kontinuierlich aus der Reaktionszone entfernt und das Volumen der Reaktionszone wird durch kontinuierliche Zugabe von 2-Chlor-ethylphosphonsäurebis-(2-chlor-ethylester) über bis zu 60% der Gesamtreaktionszeit bei mindestens 80% der Kapazität der Reaktanten und/oder Produkte gehalten, indem der genannte Ester in solchen Mengen zugegeben wird, daß der genannte Ester und/oder die Produkte während der Zugabe des Reaktanten immer mindestens 80% des Volumens der Reaktionszone ausfüllen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure, **gekennzeichnet dadurch**, daß folgende Schritte ausgeführt werden:
 - a) Einleitung von wasserfreiem Chlorwasserstoff und 2-Chlor-ethylphosphonsäurebis-(2-chlor-ethylester) in eine Reaktionszone in Mengen, die mindestens 80 % des Volumens der genannten Reaktionszone unter Temperatur- und Druckbedingungen ausfüllen, unter denen der genannte Ester einer zweistufigen Verseifung mit dem genannten wasserfreien Chlorwasserstoff zu dem gewünschten Produkt 2-Chlorethylphosphonsäure und Ethylenchlorid als wichtigstes Nebenprodukt unterliegt;
 - b) kontinuierliche Entfernung des genannten Ethylenchlorids aus der genannten Reaktionszone und
 - c) kontinuierliche Zugabe über bis zu 60 % der Gesamtreaktionszeit von zusätzlichen Mengen des genannten Esters in die genannte Reaktionszone, so daß das Gesamtvolumen aller Reaktanten und Produkte in der genannten Reaktionszone während der genannten kontinuierlichen Zugabe des genannten Esters auf einem Niveau von mindestens 80 % des Gesamtvolumens der genannten Reaktionszone gehalten wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das genannte Ethylenchlorid, das aus der genannten Reaktionszone ausgetragen wird, durch eine Gas-Flüssigkeits-Trennvorrichtung geleitet wird und die in dem genannten Ethylenchlorid mitgeschleppten oder aus ihm kondensierten Flüssigkeiten in die genannte Reaktionszone zurückgeführt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die genannten zusätzlichen Mengen des genannten Esters bis zu etwa 50 bis 60 % der Gesamtreaktionszeit kontinuierlich zugegeben werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Fließgeschwindigkeit des genannten wasserfreien Chlorwasserstoffs etwa dem Zwei- bis Dreifachen des stöchiometrischen Bedarfs entspricht.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur in der genannten Reaktionszone mindestens etwa 100°C beträgt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur in der genannten Reaktionszone mindestens etwa 150 bis 160°C beträgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Gesamtdruck in der Reaktionszone etwa 15 bis etwa 150 psig (1,0545 bis etwa 10,545 at) beträgt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Gesamtdruck in der Reaktionszone etwa 40 bis etwa 100 psig (2,812 bis etwa 7,01 at) beträgt.

Hierzu 6 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure.

Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung wird angewandt in der Landwirtschaft als Pflanzenwachstumsregulator.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekanntlich sind bestimmte aliphatische Phosphonsäuren, speziell 2-Halogen-ethylphosphonsäuren und ihre Derivate, wertvolle landwirtschaftliche Pflanzenwachstumsregulatoren. Die Chlorverbindung, d. h. 2-Chlor-ethylphosphonsäure, wurde ausgiebig als Pflanzenwachstumsregulator zur Erhöhung der Ernteerträge von Ananas, Sojabohnen und anderen Kulturen verwendet. Der Nutzen dieser Verbindungen wird beispielsweise in der Veröffentlichung von Cooke und Randall, Nature, 218 (1969), S. 974 und in dem US-PS Nr. 3879188 vom 22. April 1985 von Fritz, Evans und Cook unter dem Titel „Wachstumsregulierungsverfahren“ dargelegt.

Die Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure (Ethepon) ist in der Technik gut bekannt. Im GB-PS Nr. 1373513 wird ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure beschrieben, das in der Spaltung des Diesters mit wäßriger Salzsäure, fakultativ in Gegenwart von gasförmigem Chlorwasserstoff, bei einer Temperatur von etwa 100°C unter erhöhtem Druck besteht, wobei das bei der Reaktion gebildete 1,2-Dichlor-ethan kontinuierlich oder diskontinuierlich abdestilliert wird und der erhöhte Druck durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe von gasförmigem Chlorwasserstoff während der Reaktion aufrechterhalten wird.

Eine weitere Variante des Verfahrens zur Spaltung des Diesters wird in dem US-PS Nr. 3608265 beschrieben, worin ein Verfahren beschrieben wird zur Herstellung von 2-Chlorethylphosphonsäure durch Umsetzung des Diesters mit konzentrierter wäßriger

Salzsäure unter dem Druck von eingepreßtem Chlorwasserstoffgas, welches ausreicht, um die umgesetzte HCl zu ersetzen und eine Konzentration der wäßrigen Salzsäure von über etwa 23% bei einer Temperatur von etwa 100 bis 145°C aufrechtzuerhalten, Kühlen des Reaktionsproduktes, wobei ein flüssiges Zweiphasensystem erhalten wird, das aus einer wäßrigen Phase, welche die 2-Chlor-ethylphosphonsäure enthält, und einer organischen Phase, welche Ethylenchlorid enthält, besteht, Abtrennen der Ethylenchloridphase und Gewinnen der 2-Chlor-ethylphosphonsäure aus der wäßrigen Phase.

Alle oben genannten Verfahren bestehen in der sauren Abspaltung der Estergruppen aus dem Diester der Phosphonsäure, wobei die entsprechende Phosphonsäure erhalten wird. Diese Spaltungsreaktion zur Herstellung von Phosphonsäure erfolgt stufenweise. Der Diester wird in den Halbester umgewandelt, welcher seinerseits zur Phosphonsäure gespalten wird.

Die Spaltung von Bis-(2-chlor-ethyl)-2-chlor-ethylphosphat (Diester) durch bekannte Verfahren unter Verwendung von wasserfreiem HCl kann je nach Reaktionsbedingungen und Konzentrationen zwischen 45 und 84% 2-Chlor-ethylphosphonsäure und zwischen 3 und 30% 2-Chlor-ethyl-hydrogen-2-chlor-ethyl-phosphonat (Halbester) liefern.

Eine Hauptverunreinigung bei der Herstellung von 2-Halogen-ethylphosphonsäuren ist der Halbester der entsprechenden Säure.

Bei der Anwendung von 2-Halogen-ethylphosphonsäuren auf Pflanzen ist es äußerst erwünscht, daß die verwendeten Zubereitungen nahezu frei von Verunreinigungen, wie Halbestern der 2-Halogen-ethylphosphonsäuren sind, um die toxischen oder potentiell toxischen Wirkungen dieser Verunreinigungen auf Pflanzen zu vermeiden. Es ist daher äußerst erwünscht, entweder den Halbester aus dem durch Spaltung des Diesters der entsprechenden Säure erhaltenen Reaktionsgemisch zu entfernen oder unter annehmbaren Arbeitsparametern, d. h. Zeit, Druck, Konzentration usw., eine nahezu vollständige Umsetzung des Diesters und des Halbesters zu 2-Chlor-ethylphosphonsäure zu erreichen.

Es wurden allgemein Versuche unternommen, die nach bekannten Verfahren hergestellten 2-Halogen-ethylphosphonsäuren zu reinigen.

Im US-PS Nr. 3626037 wird die Extraktion des 2-Chlor-ethylphosphonsäuremonoesters mit Benzen aus einem Reaktionsgemisch, das den Monoester und 2-Chlor-ethylphosphonsäure enthält, beschrieben. Der Nachteil der Verwendung von Benzen als kommerziell verwendetes Extraktionsmittel besteht darin, daß es leicht entflammbar ist, gegenüber Menschen akut toxisch ist und bei der Verwendung als Extraktionsmittel für den Halogenethylphosphonsäurehalbester eine schlechte Phasentrennung ergibt.

Im GB-PS Nr. 1 187 002 wird die Extraktion des 2-Halogen-ethylphosphonsäuremonoesters aus dem Reaktionsgemisch mit einem Halogenkohlenwasserstoff mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Chlorbenzen, Dichlorbenzen, Chloroform, Tetrachlorethylen und vorzugsweise Methylenchlorid oder Ethylenchlorid, beschrieben. Die Nachteile der Verwendung von Halogenkohlenwasserstoffen als kommerziell verwendete Extraktionsmittel bestehen darin, daß sie gegenüber Menschen hoch toxisch sind und schlechte Extraktionsmittel für die Reinigung von 2-Halogen-ethylphosphonsäuren sind.

Ein erheblicher Nachteil bei dem Versuch, die für die kommerzielle Verwendung erforderliche hochreine aliphatische Phosphonsäure durch Anfügen eines Extraktionsprozesses an den Herstellungsprozeß zu erhalten, besteht darin, daß dieser Extraktionsprozeß eine zusätzliche Arbeitsstufe bedeutet, die mit einer Steigerung der Kosten, sowohl beim Kapitalbedarf als auch bei den Betriebskosten einhergeht.

In jüngster Zeit wurde im US-PS Nr. 4064 163 im Detail ein Verfahren zur Herstellung einer aliphatischen Phosphonsäure, speziell 2-Chlor-ethylphosphonsäure, beschrieben, bei dem ein Diester der aliphatischen Phosphonsäure, speziell Bis-(2-chlor-ethyl)-2-chlor-ethylphosphonat, mit wasserfreiem Halogenwasserstoff, speziell Chlorwasserstoff, zu einem Reaktionsprodukt umgesetzt wird, das die aliphatische Phosphonsäure und die entsprechenden aliphatischen Halogenide, speziell Ethylenchlorid, enthält. Das Verfahren besteht im großen und ganzen aus folgenden Stufen:

- a) Umsetzung des Diesters mit dem wasserfreien Halogenwasserstoff bei einer ersten Temperatur von mindestens 100°C bei niedrigem Druck für einen ersten Zeitraum, wobei ein erstes Reaktionsprodukt gebildet wird;
- b) anschließende Umsetzung des ersten Reaktionsproduktes mit dem wasserfreien Halogenwasserstoff bei einer zweiten Temperatur von mindestens 100°C bei einem hohen Druck, welcher höher ist als der genannte niedrige Druck, für einen zweiten Zeitraum, wobei ein zweites Reaktionsprodukt gebildet wird, und
- c) Abtrennung der aliphatischen Halogenide von mindestens einem der Reaktionsprodukte.

Das im US-PS Nr. 4064 163 beschriebene Verfahren ist speziell mit einem Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure verwandt, bei dem als Diester Bis-(2-chlor-ethyl)-2-chlor-ethylphosphonat verwendet wird und bei dem der wasserfreie Halogenwasserstoff Chlorwasserstoff ist. Im allgemeinen sollte der niedrige Druck mindestens 14 psig (0,9842 at) und der hohe Druck mindestens 20 psig (1,4060 at) betragen. Vorzugsweise liegt der niedrige Druck zwischen etwa 14 psig (0,9842 at) und etwa 30 psig (2,109 at) und der hohe Druck von 30 psig (2,109 at) bis etwa 50 psig (3,5150 at). Außerdem wird die Umsetzung des Diesters mit dem wasserfreien Halogenwasserstoff und die anschließende Umsetzung des ersten Reaktionsproduktes mit dem wasserfreien Halogenwasserstoff bei mindestens 100°C durchgeführt. Vorzugsweise liegt die erste und die zweite Temperatur jeweils zwischen etwa 140°C und etwa 160°C. Die Temperaturen sollten 200°C nicht überschreiten. Unterhalb 100°C verläuft die Reaktion auf Grund der Reaktionskinetik zu langsam, während oberhalb 200°C die Reaktion durch Zersetzung des Ausgangsmaterials und des Produktes gestört wird.

Normalerweise beträgt die Zeitdauer der ersten Stufe bei der Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure mindestens etwa 25 h, vorzugsweise zwischen etwa 25 und etwa 35 h. Der zweite Zeitraum bei dem Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure dauert so lange, bis das zweite Reaktionsprodukt die geforderte Konzentration von mindestens 80 Gew.-% 2-Chlor-ethylphosphonsäure enthält. Bei dem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure beträgt der zweite Zeitabschnitt mindestens etwa 10 h. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit jedoch zwischen etwa 10 h und etwa 16 h. Kommerziell verwendbare 2-Chlor-ethylphosphonsäure für die meisten landwirtschaftlichen Zwecke soll allgemein mindestens eine Konzentration von 85 Gew.-% 2-Chlor-ethyl-phosphonsäure im zweiten Reaktionsprodukt enthalten. Dieses kann gewöhnlich mit einem zweiten Zeitabschnitt von etwa 13 h erreicht werden.

Wie aus den obigen Darlegungen hervorgeht, erfordern die gegenwärtigen Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Phosphonsäuren, speziell von 2-Chlor-ethylphosphonsäure, einen beträchtlichen Zeitaufwand in der Größenordnung von etwa 35 bis 50 h oder mehr, um eine Produktreinheit von mindestens 90% zu erreichen. Das ist zum Teil hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Ausgangsprodukte im Chargenverfahren in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Durch die chargenweise Zugabe der Ausgangsstoffe führt die kontinuierliche Entwicklung und Ableitung des Ethylenchlorids aus dem

eingegeben. Um einen maximalen Gewinn bei der Produktivität des Reaktors zu erhalten, wird die Menge des zugegebenen Esters, der Startzeitpunkt und der Endzeitpunkt der Zugabe des Esters genau kontrolliert. Es zeigte sich, daß der maximale Gewinn bei Produktivität des Reaktors erreicht wird, wenn zusätzlich bis zu 60% Ester zugegeben werden, und zwar vorzugsweise während der ersten 50 bis 60% der Gesamtreaktionszeit. Angenommen, die gesamte Reaktionszeit beträgt etwa 10h, so sollte der zusätzliche Ester innerhalb von 5 bis 6h nach Ingangsetzung der Reaktion zugesetzt werden, wenn die Reaktion bei den bevorzugten Temperaturen, Druck, Rührergeschwindigkeit und Fließgeschwindigkeit des gasförmigen Chlorwasserstoffs erfolgt. Im allgemeinen wird das Durchblasen des Chlorwasserstoffs während der gesamten Reaktionszeit mit einem großen Überschuß aufrechterhalten, durch den das als Nebenprodukt anfallende Ethylenchlorid herausgeschleppt wird, welches den Reaktor zusammen mit dem gasförmigen Chlorwasserstoff verläßt und in einem Kondensator geleitet wird, in dem das flüssige Ethylenchlorid in einem Sammelbehälter aufgefangen wird und der nicht kondensierbare gasförmige Chlorwasserstoff mit wäßrigem Rhodiumhydroxid umgesetzt und neutralisiert wird.

Für die Großproduktion kann jedoch der gasförmige Chlorwasserstoff zur Wiederverwendung komprimiert werden. Die Zugabe des zusätzlichen flüssigen Esters nach der Anfangsfüllung erfolgt kontinuierlich. So wird das Verfahren der Erfindung angewendet, indem das flüssige Phosphonat kontinuierlich bis zu etwa 60% der gesamten Reaktionszeit zugegeben wird.

Ausführungsbispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.
In den beiliegenden Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1: in schematischer Darstellung das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorethylphosphonsäure:
Fig. 2 bis 6: Kurven, die den Molenbruch des Ethephon-Produkts in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Reaktor unter den angegebenen Bedingungen wiedergeben.

Für eine detaillierte Beschreibung der Erfindung wird auf Fig. 1 verwiesen, die eine schematische Darstellung der bevorzugten Apparatur für einen glasausgekleideten 1-Gallonen-Reaktor (3,785l) zeigt. Es versteht sich jedoch, daß die Hauptbestandteile der Anlage für jede beliebige Reaktorgröße anwendbar sind.

Daher ist das Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-ethylphosphonsäure (Ethepon) in einem 2-Liter- oder 1-Gallonen-Reaktor (3,785l) ganz ähnlich wie in einem größeren Reaktor, mit der Ausnahme, daß, wie oben erwähnt, dann das nicht umgesetzte HCl zum Zwecke der Wiederverwendung komprimiert wird.

Bei dem Verfahren wird der Reaktor 10 über die Leitung 12 bis zu 80% des Arbeitsvolumens des Reaktors mit flüssigem Bis-(2-chlor-ethyl)-2-chlor-ethylphosphonat gefüllt. Der Reaktor 10 wird dann auf die bevorzugte Temperatur von etwa 150 bis 160°C mit Hilfe von über die Leitung 16 in den Heizmantel 14 eintretendem heißen Öl aufgeheizt. Das heiße Öl durchströmt den Heizmantel 14 und verläßt diesen über die Leitung 18.

Dann wird gasförmiger Chlorwasserstoff aus der Vorrats-Gasflasche 20 nach Reinigung und Verdünnung mit Stickstoff, der über die Leitung 24 zugegeben wird, über die Leitung 22 in den Reaktor 10 eingegeben. Der Chlorwasserstoff wird dann durch das flüssige Phosphat gesprudelt, wie durch die Linie 17 angegeben, wobei der bevorzugte Druck von etwa 40 bis 100 psig (2,8120 bis 7,030 at) während der gesamten Reaktionszeit aufrechterhalten wird.

Bei der herkömmlichen Arbeitsweise vermindert sich die Reaktionsmasse im Verlauf der Reaktion. Bei etwa 95% Ausbeute beträgt der Verlust etwa 50% des ursprünglichen Volumens.

Gemäß der vorliegenden Erfindung jedoch wird über die Leitung 22 kontinuierlich während 50 bis 60% der gesamten Reaktionszeit zusätzliches Phosphonat in den Reaktor 10 eingeleitet. Bekanntlich ist das Nebenprodukt der Reaktion Ethylenchlorid. Der große Überschuß von gasförmigem Chlorwasserstoff wird genutzt, um das Nebenprodukt Ethylenchlorid herauszuschleppen, um im Reaktor 10 möglichst viel Platz für zusätzliches Phosphonat zu schaffen, wodurch die Produktivität erhöht wird. Demgemäß wird Ethylenchlorid-Dampf und gasförmiger Chlorwasserstoff kontinuierlich aus dem Reaktor 10 über die Leitung 26 abgeleitet und in den Gas-Flüssigkeits-Separator eingeleitet, wo die mitgeschleppte oder aus dem Ethylenchlorid kondensierte Flüssigkeit über die Leitung 27 in den Reaktor 10 zurückgeführt wird. Das Ethylenchlorid und der Chlorwasserstoff gelangen danach in den Kondensator 28. Im Kondensator 28 bildet sich flüssiges Ethylenchlorid, welches aus dem Kondensator 28 über die Leitung 30 abgeleitet wird und in den Sammelbehälter 32 gelangt, wo es gesammelt wird, Proben genommen werden und es nach dem Testlauf abgeleitet wird.

Bei der in Fig. 1 illustrierten Operation kann der nicht kondensierbare gasförmige Chlorwasserstoff aus dem Sammelbehälter 32 über die Leitung 34 abgeleitet werden und mit Natriumhydroxid neutralisiert werden. Bei Großproduktion kann jedoch der gasförmige Chlorwasserstoff komprimiert und in den Prozeß zurückgeführt werden.

Nach dem Ablauf der Gesamtreaktionszeit wird das Produkt im Reaktor 10 über die Leitung 36 abgezogen, nachdem eine Ausbeute von etwa 90 bis 95% erreicht ist.

Bei jedem Versuch wurden die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur, der Druck, die Fließgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs und die Rührergeschwindigkeit überwacht. Im Verlauf der Reaktion wurden auch in regelmäßigen Abständen kleine Proben der flüssigen Phase aus dem Reaktor gezogen und auf die Mol-Prozente des Diesters Bis-(2-chlor-ethyl)-2-chlor-ethylphosphonat, des Monoesters 2-Chlor-ethyl-hydrogen-2-chlor-ethylphosphonat und der Säure 2-Chlor-ethylphosphonsäure (Ethepon) analysiert, wobei bekannte Analysenmethoden angewendet wurden.

Die folgenden Beispiele sind für die Erfindung illustrativ und dürfen nicht als einschränkend angesehen werden.

Beispiele zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die ersten drei Beispiele illustrieren die Wirkung des Arbeitsdruckes auf die Geschwindigkeit der Bildung der Säure oder Ethepon bei konstanter Temperatur (150°C), Fließgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs (HCl) (1 600 ml/min), Rührergeschwindigkeit (1 000 Upm) in dem glasausgekleideten 1-Gallonen-Reaktor, jeweils mit einmaliger Zugabe des Diesters oder Phosphonats.

Beispiel 1. Arbeitsdruck 30 psig (2,109 at)

Dieses Beispiel zeigt, wie die Reaktion verläuft, wenn der Reaktionsdruck während der gesamten Reaktion bei 30 psig (2,109 at) gehalten wird. Die Reaktion wurde 7 h lang durchgeführt. Tabelle 1 zeigt, daß nach 6 h die Säurekonzentration 71,7 Mol-% betrug. Der Konzentrationsverlauf (Mol-% gegen Zeit) des Reaktanten und der Produkte ist in Fig. 2 angegeben.

Tabelle 1

Ethephon-Reaktion: Einmalige Zugabe der Reaktanten

1-Gallonen-Reaktor (3,785 l)

Temperatur: 150 °C

Druck 30 psig (2,109 at)

HCl-Fließgeschwindigkeit: 1600 ml/min

Upm: 1000

Zeit h	Diester	Monoester Mol-%	Säure
0,0	100	0,000	0,000
0,5	78,9	18,5	2,5
1,0	56,3	36,1	7,52
1,5	32,8	52,0	15,1
2,0	18,3	59,1	22,5
2,5	8,06	58,9	33,0
3,0	3,54	54,3	42,1
4,0	1,25	44,2	54,5
5,0	0,488	34,5	65,0
6,0	0,489	27,7	71,7
7,0	0,277	22,0	77,6

Beispiel 2. Arbeitsdruck 52,5 psig (3,691 at)

Dieses Beispiel zeigt, wie die Reaktion verläuft, wenn der Reaktionsdruck auf 52,5 psig (3,691 at) erhöht wird. Die Reaktion wurde 8 h lang durchgeführt. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die Säurekonzentration nach 6 bis 8 h 78,3% bzw. 91,3% betrug. Der Konzentrationsverlauf des Reaktanten und der Produkte ist in Fig. 3 angegeben.

Tabelle 2

Ethephon-Reaktion: Einmalige Zugabe der Reaktanten

1-Gallonen-Reaktor (3,785 l)

Temperatur: 150 °C

Druck: 52,5 psig (3,691 at)

HCl-Fließgeschwindigkeit: 1600 ml/min

Upm: 1000

Zeit h	Diester	Monoester Mol-%	Säure
0,0	100,000	0,000	0,00
0,5	74,8	23,3	1,83
1,0	47,1	44,1	8,68
1,5	27,2	55,3	17,3
2,0	13,9	62,6	23,4
3,0	2,16	49,6	48,2
4,0	0,504	33,9	65,5
5,0	0,468	29,0	70,5
6,0	0,232	21,4	78,3
7,0	0,096	13,6	86,2
8,0	0,000	8,6	91,3

Beispiel 3. Arbeitsdruck 75 psig (5,273 at)

Dieses Beispiel zeigt, wie die Reaktion verläuft, wenn der Reaktionsdruck auf 75 psig (5,273 at) weiter gesteigert wird. Die Reaktion wurde 6,5 h lang durchgeführt. Aus Tabelle 3 geht hervor, daß die Konzentration der Säure (Ethephon) nach 6 h über 99% betrug. Der Konzentrationsverlauf des Reaktanten und der Produkte ist in Fig. 4 angegeben.

Tabelle 3

Ethephon-Reaktion: Einmalige Zugabe der Reaktanten
 1-Gallonen-Reaktor (3,785 l)
 Temperatur: 150°C
 Druck: 75 psig (5,2725 at)
 HCl-Fließgeschwindigkeit: 160 ml/min
 Upm: 1000

Zeit h	Diester	Monoester Mol-%	Säure
0,0	98,17	1,83	0,00
0,5	66,46	29,58	3,83
1,0	36,57	49,88	13,54
1,5	13,24	60,07	26,68
2,0	4,65	56,56	38,78
3,0	0,460	31,66	67,87
4,0	0,107	11,70	88,18
5,0	0,068	2,91	97,01
6,0	0,001	0,777	99,22
6,5	0,001	0,434	99,56

Diese ersten drei Beispiele und weitere gleichartige dienen zur Bestimmung des reaktionskinetischen Modells der Ethephon-Synthese. Ein irreversibles Reaktionsmodell pseudo-erster Ordnung, wie



scheint in sehr gutem Einklang mit den Daten zu sein. Der Konzentrationsverlauf der drei Hauptkomponenten kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$(1) [\text{Diester}]_t = \exp(-k_1 t)$$

$$(2) [\text{Monoester}]_t = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$(3) [\text{Säure}]_t = 1 - [\text{Diester}]_t = [\text{Monoester}]_t$$

Darin bedeuten:

$[\text{Säure}]_t$	Konzentration der Säure (Ethephon) zur Zeit t, Molenbruch
$[\text{Diester}]_t$	Konzentration des Diesters (Phosphonats) zur Zeit t, Molenbruch
$[\text{Monoester}]_t$	Konzentration des Monoesters (Halbester) zur Zeit t, Molenbruch
k_1	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung (konzentrierter Parameter) für die Umwandlung des Diesters in den Monoester in h^{-1}
k_2	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung (konzentrierter Parameter) für die Umwandlung des Monoesters in die Säure in h^{-1}
t	Reaktionszeit in h.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 werden folgendermaßen korreliert:

$$(4) k_1 = \exp(-6,59 - 1,13 \ln(T) + 0,534 \ln(P) + 1,02 \ln(F) + 0,337 \ln(\text{Upm}))$$

$$(5) k_2 = \exp(-20,7 + 2,05 \ln(T) + 0,611 \ln(P) + 0,550 \ln(F) + 0,399 \ln(\text{Upm}))$$

Darin bedeuten:

F	HCl-Fließgeschwindigkeit in ml/min (unter Normalbedingungen)
P	Reaktionsdruck in psig
Upm	Rührergeschwindigkeit in Upm
T	Reaktionstemperatur in °C

(nur angewendet im Temperaturbereich von 150 bis 160°C).

Die Beispiele 4 bis 6 illustrieren den Einfluß der Art der Zugabe des Diesters (Phosphonats) auf die Produktivität der Säure (Ethephon) Φ , ausgedrückt als Gramm Säure (Ethephon), erzeugt je Reaktionsstunde und Liter Reaktorvolumen, das vom Diester ursprünglich eingenommen wurde. Die Reaktionsbedingungen für die Beispiele 4 bis 6 sind gleich:

Reaktionstemperatur T: 150°C
 Reaktionsdruck P: 75 psig (5,2725 at)
 HCl-Fließgeschwindigkeit: 1600 ml/min
 Rührergeschwindigkeit: gut gerührt.

Beispiel 4. Einmalige Zugabe des Phosphonats

Dieses Beispiel illustriert die Bildung der Säure (Ethepon) bei einmaliger Zugabe des Phosphonats. Das bedeutet, daß nach der Eingabe einer bestimmten Menge des Diesters (Phosphonats) in den Reaktor am Beginn der Reaktion im Verlaufe der Reaktion kein weiterer Diester zugegeben wird. Tabelle 4 zeigt die erhaltenen Daten (bzw. die aus den oben beschriebenen kinetischen Geschwindigkeitskonstanten errechneten Daten), und Fig. 5 beschreibt die Konzentrationsverläufe des Diesters, des Monoesters und der Säure für dieses Beispiel.

Tabelle 4

Ethepon-Reaktion: Einmalige Zugabe des Phosphats
 1-Gallonen-Reaktor (3,785 l)
 Temperatur: 150 °C
 Druck: 75 psig (5,2725 at)
 HCl-Fließgeschwindigkeit: 1 600 ml/min
 Upm: 1000

Zeit h	Diester	Monoester Mol-%	Säure	kumulative Phosphonat- zugabe, ml
0,0	98,170	1,830	0,000	3 200
0,5	66,467	29,682	3,851	3 200
1,0	36,577	49,883	13,540	3 200
1,5	13,241	60,077	26,682	3 200
2,0	4,658	56,562	38,780	3 200
3,0	0,460	31,664	67,876	3 200
4,0	0,107	11,706	88,187	3 200
5,0	0,068	2,912	97,019	3 200
6,0	0,001	0,777	99,222	3 200
6,5	0,001	0,434	99,566	3 200

Aus diesen Daten berechnet sich eine Ethepon-Produktivität von 123 g/h · l. Dabei wird Φ nach der folgenden Formel berechnet:

$$\Phi = V_f \times \rho_L \times \frac{(MW)_e}{(MW)_p} \times [Säure]_f \times \frac{1}{\tau} \times \frac{1}{V_R}$$

Darin ist:

$[Säure]_f$	Konzentration der Säure (Ethepon) am Ende der Reaktion
V_f	Gesamtvolumen des zugegebenen Phosphonats in ml
V_R	Volumen am Beginn der Reaktion in l (im 1-Gallonen-Reaktor [3,785 l] beträgt V_R 3,785 l)
ρ_L	Dichte des Phosphonats in g/ml ($\rho_L = 1,40$)
$(MW)_e$	Molekulargewicht von 2-Chlor-ethylphosphonsäure (Ethepon) = 144
$(MW)_p$	Molekulargewicht von Bis-(2-chlor-ethyl)-2-chlor-ethylphosphonat (Phosphonat) = 269,5
τ	Reaktionszeit, definiert als Zeit, die benötigt wird, um die Konzentration des Monoesters auf ≤ 3 Mol-% zu vermindern, in h. (Für Beispiel 4 ist $\tau = 5$ h, die Konzentration des Monoesters beträgt 2,912 Mol-%, die Säure-(Ethepon)-konzentration beträgt 97,019 Mol-%).

Beispiel 5. Kontinuierliche Zugabe des Phosphonats

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung der Säure (Ethepon) durch kontinuierliche Zugabe des Phosphonats (Diester). Bei dieser Arbeitsweise wird weiteres Phosphonat kontinuierlich (durch Pumpen) in den Reaktor gegeben, nachdem die Anfangsmenge Phosphonat eingegeben wurde. Wie bereits erwähnt, ist dieses wegen der Volumenverminderung möglich, die dadurch bewirkt wird, daß das gebildete Ethylenchlorid unmittelbar durch das überschüssige HCl ausgetragen wird, während die Reaktion abläuft. Daher wurde die Phosphonatzugabe entsprechend der in dem Sammelbehälter 32 gemäß Fig. 1 angesammelten Menge Ethylenchlorid reguliert. Wie weiter unten dargelegt wird, wird eine maximale Ethepon-Produktivität erreicht, wenn die Zugabe des Phosphonats über das erste Drittel des Reaktionsverlaufes fortgesetzt wird. Tabelle 5 enthält die wichtigen Zahlenwerte, und Fig. 6 beschreibt den Konzentrationsverlauf von Diester, Monoester und Säure für dieses Beispiel. Aus diesen Daten wird die Ethepon-Produktivität Φ zu 136 g/h · l berechnet.

Tabelle 5

Ethephon-Reaktion: kontinuierliche Phosphonat-Zugabe
 1-Gallonen-Reaktor (3,785 l)
 Temperatur: 150 °C
 Druck: 75 psig (5,2725 at)
 HCl-Fließgeschwindigkeit 1600 ml/min
 Upm: 1000

Zeit h	Diester	Monoester Mol-%	Säure	Kumulierte Phosphonat- zugabe, ml
0,0	98,529	1,471	0,000	3 200
0,5	64,932	30,900	4,168	3 200
1,0	34,584	52,143	13,273	3 200
1,5	11,469	60,048	28,484	3 200
2,0	11,748	51,948	36,303	3 780
3,0	10,692	46,232	43,077	4 960
4,0	10,191	43,705	46,103	6 620
5,0	3,929	42,011	54,060	6 620
6,0	0,549	28,863	70,589	6 620
7,0	0,109	16,097	83,794	6 620
8,0	0,000	7,195	92,805	6 620
9,0	0,000	3,201	96,799	6 620
9,3	0,000	2,88	97,09	6 620

Beispiel 6. Schubweise Zugabe des Phosphonats

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung von Ethephon durch schubweise Zugabe des Phosphonats. (Das ist eine Variante der kontinuierlichen Zugabe des Phosphonats zur Erhöhung der Produktivität). Bei dieser Arbeitsweise wird zu einem vorbestimmten Zeitpunkt nach der anfänglichen Phosphonatzugabe eine zusätzliche Menge Phosphonat zugegeben, um die Reaktionsmasse auf ihr ursprüngliches Volumen zu bringen. Die zugegebene Menge wird wiederum durch die in dem Sammelbehälter im Zeitablauf angesammelte Menge Ethylenchlorid bestimmt. Dieser Vorgang kann so oft wie gewünscht wiederholt werden. Die optimale Anzahl von zusätzlichen Phosphonatzugaben und der Zeitabstand zwischen den Zugaben hängt vom Arbeitsdruck, der Temperatur usw. ab. Bei dem vorliegenden Beispiel wurden zwei zusätzliche Phosphonatzugaben angewendet, eine nach 2 h und eine nach 4 h. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 6 angegeben, und der Konzentrationsverlauf ist in Fig. 7 dargestellt. Die Ethephon-Produktivität Φ für dieses Beispiel wird zu 133 g/h · l berechnet.

Tabelle 6

Ethephon-Reaktion: Schubweise Phosphonatzugabe
 1-Gallonen-Reaktor (3,785 l)
 Temperatur: 150 °C
 Druck: 75 psig (5,2725 l)
 HCl-Fließgeschwindigkeit 1600 ml/min
 Upm: 1000

Zeit h	Diester	Monoester Mol-%	Säure	Kumulierte Phosphonat- zugabe, ml
0,0	100,000	0,000	0,000	3 200
1,5	16,075	60,971	22,954	3 200
2,0	18,289	49,634	32,077	4 900
2,5	18,668	52,578	28,754	4 900
3,0	8,672	54,552	36,776	4 900
3,5	3,844	50,420	45,736	4 900
4,0	20,414	41,661	37,925	6 600
4,5	12,496	47,383	40,122	6 600
4,8	6,488	48,570	44,943	6 600
5,0	2,611	43,552	53,838	6 600
6,0	0,963	36,014	63,023	6 600
6,5	0,300	27,028	72,672	6 600
7,5	0,000	12,712	87,288	6 600
8,5	0,000	5,188	94,812	6 600
9,0	0,000	3,854	96,146	6 600
9,5	0,000	2,55	97,42	6 600

Aus den Beispielen 4, 5 und 6 geht hervor, daß sowohl die kontinuierliche Zugabe als auch die schubweise Zugabe des Phosphonats eine höhere Ethephon-Produktivität liefert als die einfache einmalige Zugabe. Es ist jedoch zeitaufwendig, experimentell die maximale Ethephon-Produktivität sowohl für die kontinuierliche als auch für die schubweise Phosphonatzugabe zu bestimmen. So wurde ein Computerprogramm geschrieben, um die Ethephon-Synthese zu simulieren. Nach Bestätigung der Richtigkeit des Computermodells durch experimentelle Daten wurde mit Hilfe dieses Computermodells eine Reihe von Berechnungen durchgeführt, um die relativen Vorteile der drei verschiedenen Weisen der Zugabe des Phosphonats in den Reaktor zu bestimmen und jede Zugabeweise des Phosphonats zu optimieren, um die Ethephon-Produktivität bei einer bestimmten Reaktorgröße zu maximieren. Es wurden feste Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten für die beiden Reaktionsstufen (k_1 und k_2) von $1,10 \text{ h}^{-1}$ bzw. $0,55 \text{ h}^{-1}$ benutzt. Diese Werte wurden aus den Gleichungen 4 und 5 berechnet, indem gleiche Arbeitsbedingungen, so wie in Beispiel 4, 5 und 6 verwendet wurden, nämlich eine Temperatur von 150°C , ein Druck von 75 psig (5,2725 at), eine HCl-Fließgeschwindigkeit von 1600 ml/h und eine Rührergeschwindigkeit von 1000 Upm. Bei der Bestimmung der Ethephon-Produktivität Φ jeder der Phosphonat-Zugabeweisen wurde angenommen:

1. Wenn Phosphonat zugegeben wird, wird es dem ursprünglichen Reaktorvolumen zugefügt, das von der ursprünglichen Phosphonatfüllung eingenommen wird (die etwa 80 bis 85 % des gesamten Arbeitsvolumens des Reaktors ausmacht).
2. Die Reaktion ist beendet, wenn die Konzentration des Monoesters auf einen Molenbruch von 0,03 sinkt.

Auf dieser Basis wurde die Ethephon-Produktivität Φ in g Ethephon produziert je Arbeitsvolumen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7
Vergleich der Ethephon-Produktivität

Lfd. Nr.	Arbeitsweise	Phosphonatzugabe	Gesamt-Reaktionszeit τ in h	Ethephon-Produktivität Φ g/l · h	Relative Ethephon-Produktivität
1	einmalig	Nur Anfangszugabe	7,61	8,25	1,0
2	kontinuierlich	kontinuierliche Zugabe bis Reaktionsende	11,2	112	1,36
3	kontinuierlich	kontinuierliche Zugabe für die ersten 2,8 h ($1/3 \tau$)	8,23	122	1,48
4	kontinuierlich	kontinuierliche Zugabe für die ersten 5,6 h (60 % von τ)	9,29	125	1,52
5	kontinuierlich	kontinuierliche Zugabe für die ersten 8,4 h (80 % von τ)	10,4	118	1,43
6	schubweise	1 Zugabe 2,5 h nach Reaktionsbeginn	8,71	101	1,22
7	schubweise	2 Zugaben 1,5 und 3,5 nach Reaktionsbeginn	9,01	109	1,32
8	schubweise	3 Zugaben 1,5, 3 und 4,5 h nach Reaktionsbeginn	9,4	112	1,36

Die Prüfung der Tabelle 7 ergibt klar folgende Ergebnisse:

1. Die kontinuierliche Zugabe des Phosphonats (nach der Anfangszugabe) führt zu der höchsten Ethephon-Produktivität. Die beste Variante der kontinuierlichen Zugabe liefert beispielsweise ein etwa 50 % höheres Φ als bei einmaliger Zugabe und ein etwa 12 % höheres Φ als die beste Variante der schubweisen Zugabe des Phosphonats. Auch wenn bei der kontinuierlichen Arbeitsweise die Gesamtreaktionszeit höher ist, so wird doch das Reaktorvolumen besser zur Umwandlung von Phosphonat in Ethephon ausgenutzt, wodurch eine höhere Ethephon-Produktivität erreicht wird.
2. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise ist es besser (d. h. führt zu den höchsten Φ -Werten), die kontinuierliche Phosphonatzugabe zur während der ersten 60 % der Reaktionszeit und nicht während der gesamten Reaktionszeit durchzuführen. Die zweite Reaktion, d. h. die Umwandlung des Monoesters in Ethephon, ist nämlich langsamer als die erste Reaktion, die Umwandlung des Phosphonats in den Monoester. Daher benötigt das Phosphonat, das während des letzten Teils der Reaktionszeit zugegeben wird, eine verhältnismäßig längere Zeit, um in Ethephon umgewandelt zu werden, und vermindert damit die Ethephon-Produktivität Φ .
3. Bei der schubweisen Arbeitsweise ist es besser (d. h. führt zu höheren Φ -Werten), mehrere Phosphonatzugaben durchzuführen. Der Grund besteht wiederum darin, daß, je höher die Anzahl der Zugaben ist, diese Arbeitsweise sich der kontinuierlichen Zugabe immer mehr annähert.

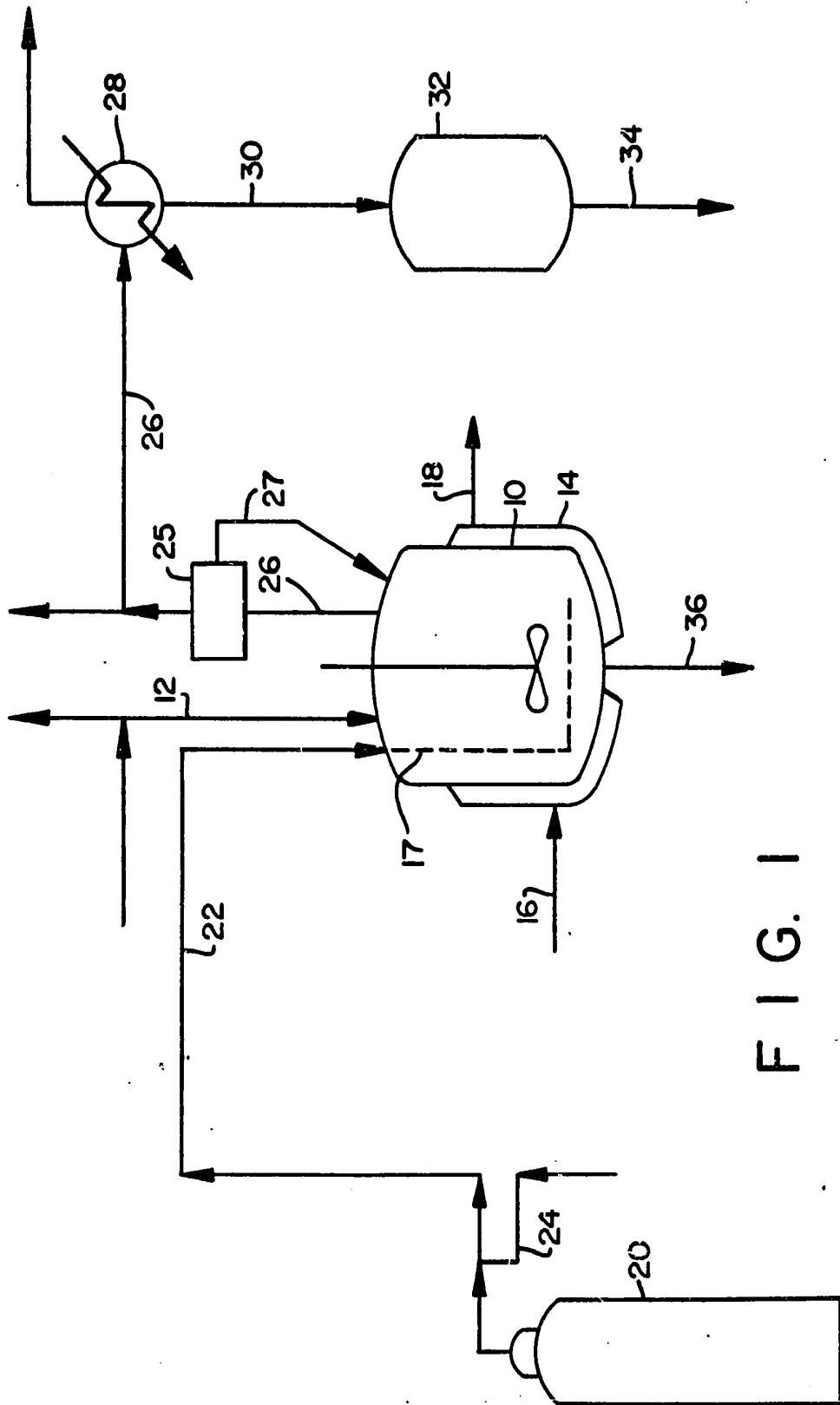


FIG. 1

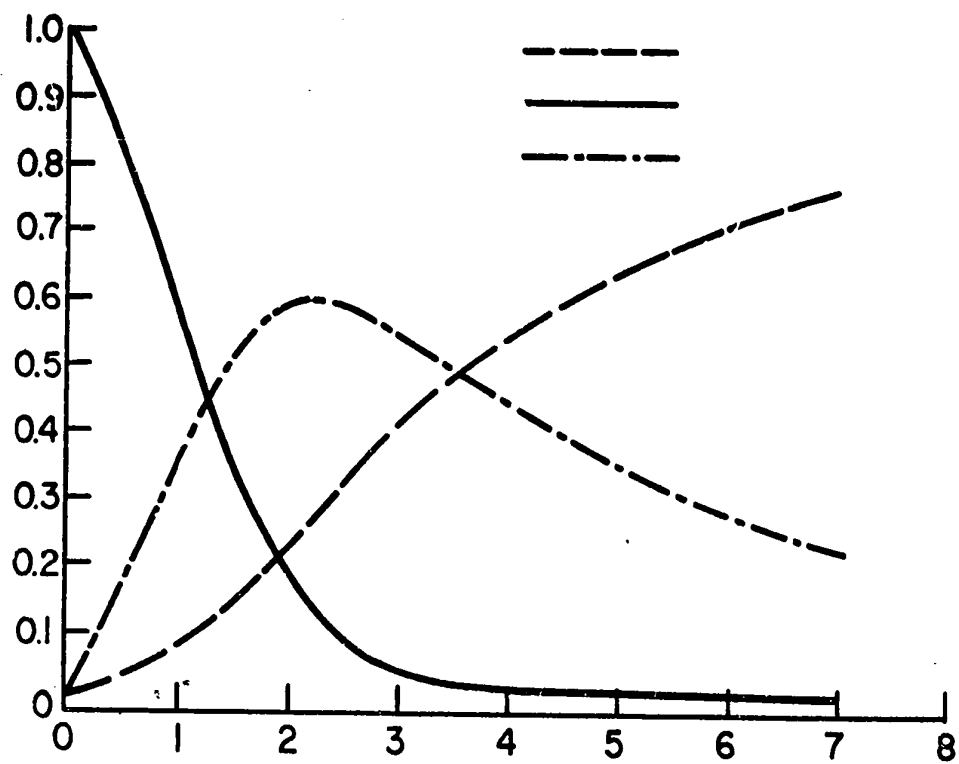


FIG. 2

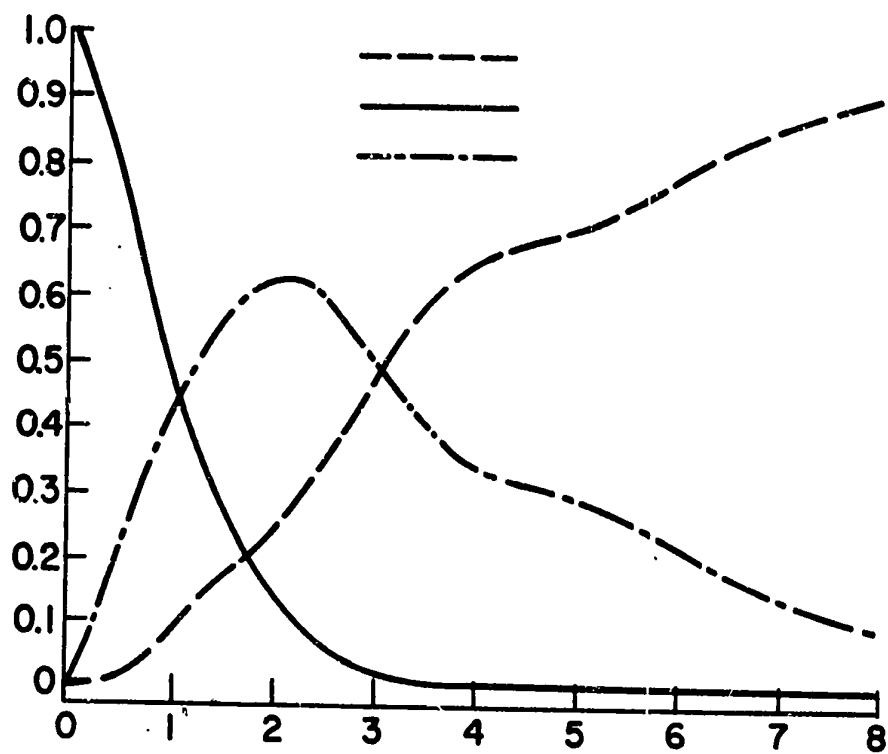


FIG. 3

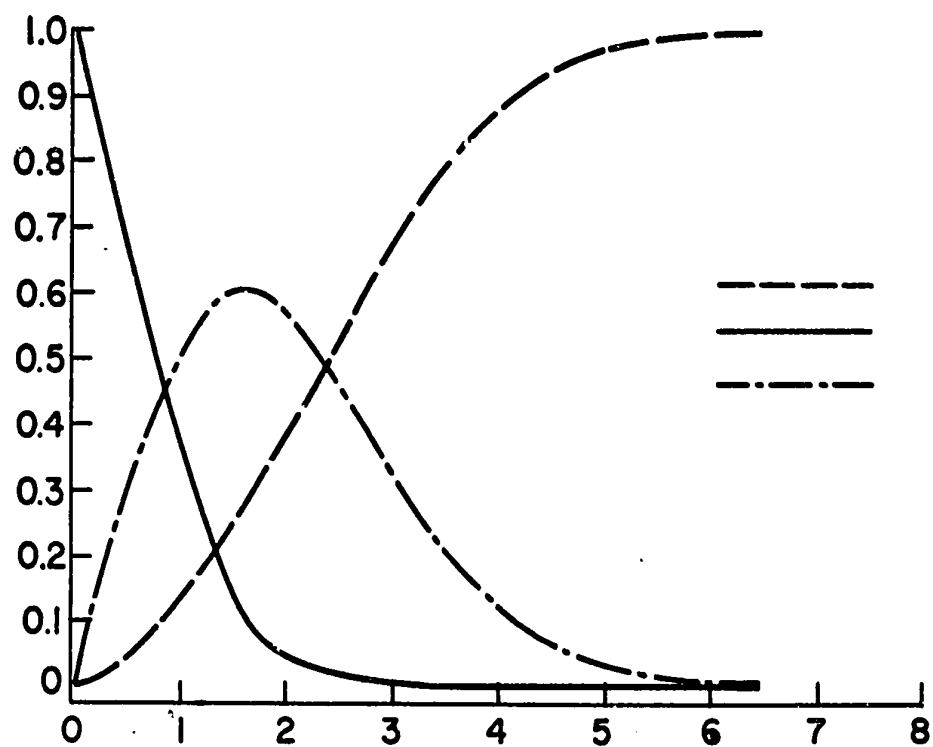


FIG. 4

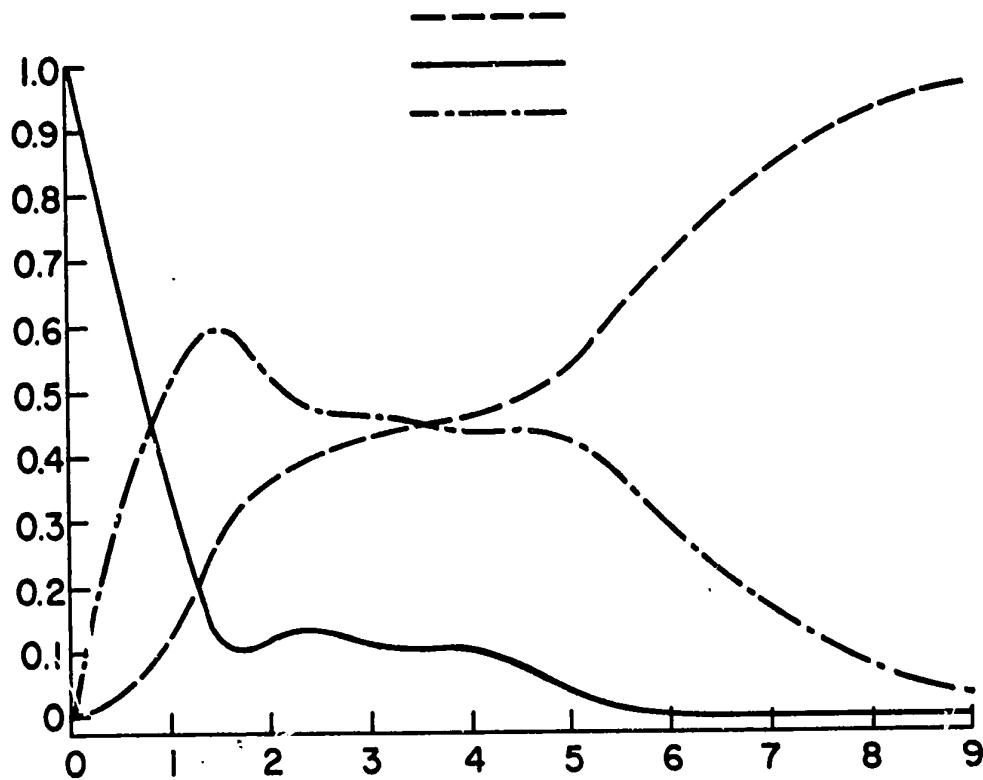


FIG. 5

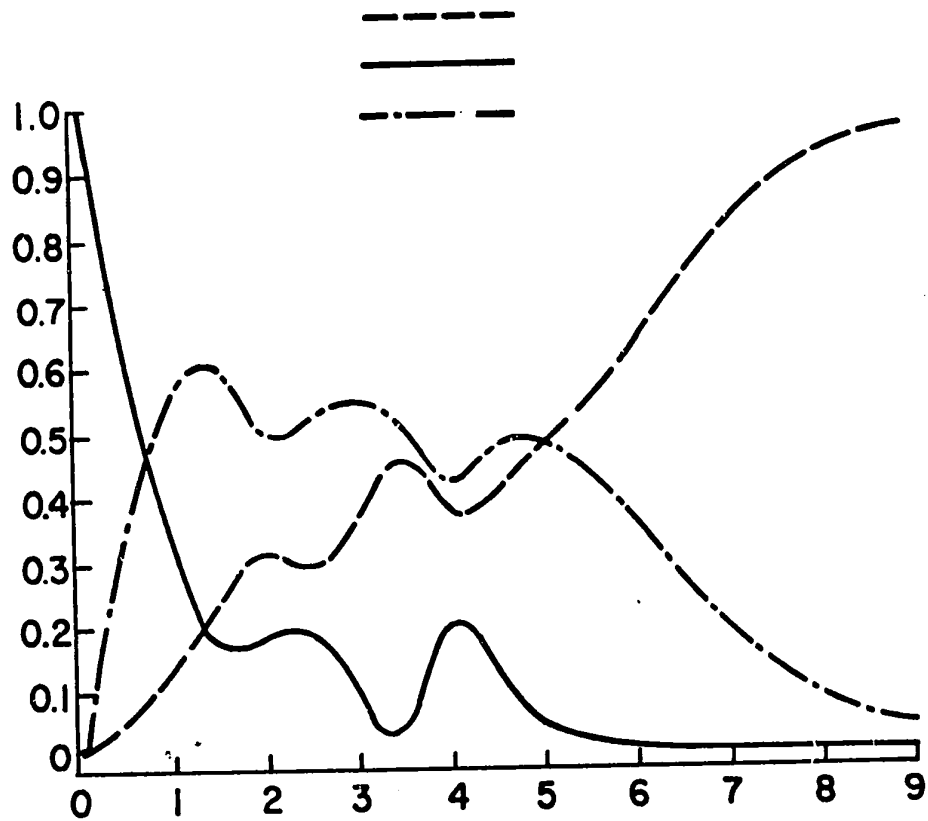


FIG. 6