



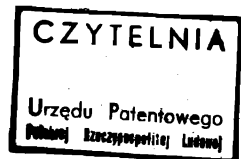
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.04.78 (P. 205948)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79²

Opis patentowy opublikowano: 25.10.1983



Int. Cl.³ C07C 69/96

Twórcy wynalazku: Iwonna Górską, Jacek Majewski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania chloromrówczanów alkilowych

1

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania chloromrówczanów o wzorze ogólnym ROCOCl , w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla.

Chloromrówczały alkilowe znane są jako ważne produkty pośrednie stosowane w syntezie całego szeregu związków organicznych — środków chemicznych dla rolnictwa, leków, barwników, substancji używanych w przetwórstwie włókien sztucznych itp.

Znane jest otrzymywanie chloromrówczałów alkilowych w wyniku reakcji fosgeny z odpowiednim alkoholem. W reakcji tej tworzy się oprócz chloromrówczału chlorowódór, a jako produkty uboczne mogą powstawać węglan i chlorek alkilowy.

Celem eliminacji niepożądanych reakcji ubocznych zalecane jest stosowanie dużych nadmiarów stechiometrycznych fosgeny i utrzymywanie w strefie reakcyjnej temperatur niskich rzędu 0—10°C. Znane sposoby prowadzenia procesów są z reguły periodyczne, wymagające dużej objętościowo aparatury i silnego chłodzenia celem utrzymania fosgeny w fazie ciekłej i zachowania właściwej temperatury mieszaniny reakcyjnej. Produkty otrzymane tymi sposobami zawierają znaczne ilości chlorowodoru i węglanu alkilowego i wymagają oczyszczania przez wymywanie wodą lub destylację próżniową.

2

Znane są również sposoby ciągłe wytwarzania chloromrówczałów w aparatach kolumnowych lub rurowych różnych konstrukcji. W większości tych metod surowce dozowane są w przeciwnym kierunku, co jest bardzo niekorzystne z uwagi na to, że wydzielający się w reakcji chlorowódór reaguje z nadmiarem doprowadzanego alkoholu tworząc chlorek alkilowy i wodę.

Ta ostatnia hydrolizuje chloromrówczały oraz fosgen, co prowadzi do dalszego spadku wydajności procesu głównego, a ponadto zaostrza własności korozyjne układu reakcyjnego.

Stosowane we wszystkich powyższych metodach nadmiary molowe fosgeny powodują, że surowiec ten występuje w znacznych ilościach w gazach odlotowych i dla uzyskania dobrej ekonomiki procesu musi być zwracany do reakcji.

W tej sytuacji duże ilości wolnego fosgeny znajdują się stale w obiegu, co stwarza poważne zagrożenie toksyczne w przypadku awarii aparatury.

Ponadto mankamentem tych metod jest występowanie znacznego gradientu temperaturowego w reaktorze, co bardzo utrudnia prowadzenie i kontrolę reakcji.

Znane są sposoby prowadzenia procesu w temperaturach wyższych, w których fosgen i alkohol występują w fazie gazowej. Pozwalają one na otrzymywanie chloromrówczałów alkilowych o

różnej długości łańcucha węglowego na ogół z bardzo dobrą czystością i wysoką wydajnością.

Według opisu patentowego RFN nr 2 159 967 w wyniku współprądowej reakcji alkoholu i fosgenu użytych w różnych ilościach stechiometrycznych, w fazie aerozolu w warunkach izotermicznych otrzymuje się różne estry kwasu chlorowęglowego (chloromrówczanu) z wydajnością 80—92% w przeliczeniu na alkohol i 90—98% w przeliczeniu na fosgen.

Bardzo poważną wadą tych metod jest duże zagrożenie toksyczne bez względu na to czy proces prowadzony jest z nadmiarem fosgenu, czy też alkoholu i wysokie wymagania tworzywowe jak również bardzo często konieczność stosowania wysokich ciśnień. Ponadto w przypadku stosowania nadmiarów alkoholu produkt bezwzględnie wymaga dodatkowych operacji oczyszczania na drodze destylacji lub mycia wodą.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dzięki wstępnemu wymieszaniu surowców, użytych w ilościach stechiometrycznych zapewniającemu przebieg reakcji w ciekłym układzie jednofazowym, przy współprądowym sposobie prowadzenia procesu, unika się powstawania chloru alkiłowego, a ilość twórczącego się węglanu alkiłowego jest niewielka i nieprzekracza 1—3%.

Stwierdzono także, że wykorzystanie różnic w rozpuszczalności i prężności par fosgenu, chlorowodoru i chloromrówczanu w różnych temperaturach dla odzysku fosgenu i chloromrówczanu z gazów odlotowych, za pomocą wymywania ich zimnym odgazowanym produktem, pozwala w zasadniczy sposób podnieść wydajność procesu i zmniejszyć ilość ścieków jakie powstają w wyniku absorpcji niszczącej.

Sposób wytwarzania chloromrówczanów alkiłowych według wynalazku polega na tym, że stechiometryczne ilości fosgenu ciekłego lub gazowego i odpowiedniego ciekłego alkoholu wprowadza się współprądowo poprzez urządzenie mieszające z określoną szybkością w sposób ciągły do dolnej części reaktora przedstawionego schematycznie na rysunku, na którym cyfrą I oznaczono urządzenie mieszające, II — strefę mieszania i III — strefę reakcji. Fosgen doprowadzany jest do reaktora króćcem (1), alkohol króćcem (2), a powrotny chloromrówczan króćcem (3).

Surowce po zmieszaniu tworzące jednorodną fazę ciekłą przechodzą do części reakcyjnej III reaktora, który wyposażony jest w urządzenie służące do odbioru ciepła (4). Produkt odpływa króćcem górnym (5), a gazy odlotowe odprowadzane są ze szczytu reaktora króćcem (6).

W strefie reakcyjnej za pomocą chłodzenia utrzymuje się temperaturę zapewniającą pozostanie alkoholu w fazie ciekłej, tzn. poniżej temperatury jego wrzenia.

Mieszanina reakcyjna zawierająca chlorowodór i niewielkie ilości nieprzereagowanego fosgenu odbierana jest z górnej części reaktora i kierowana do kolumny odgazowania, gdzie składniki gazowe

usuwane są z chloromrówczanu ogólnie znanymi metodami. Odgazowany produkt kierowany jest do zbiornika magazynowego. Gazy odlotowe z reakcji oraz z odgazowania produktu zawierające fosgen, chlorowodór i znaczne ilości chloromrówczanu poddawane są wymywaniu częścią strumienia produktu odgazowanego w temperaturze poniżej +5°C, korzystnie w temperaturze —5 do —10°C, celem odzysku fosgenu i chloromrówczanu. Produkt ten jest następnie zawracany do procesu. Gazy reszkowe z wymywania poddawane są absorpcji dla odzysku chlorowodoru oraz absorpcji niszczącej wg ogólnie znanych metod.

Stosowany reaktor nie jest w jakiś sposób ograniczony pod względem kształtu. Wymagane jest jedynie, aby dozowane do niego współprądowo surowce były wstępnie zmieszane przez wysokosprawne urządzenie mieszające np. strumienicę, co zapewnia przebieg reakcji w ciekłym układzie jednofazowym. Gabaryty reaktora powinny być tak dobrane, aby zapewnić czas przebywania wystarczający dla przebiegu reakcji fosgenowania alkoholu.

Chłodzenie niezbędne dla utrzymania właściwej temperatury reakcji może być zapewnione przez zastosowanie płaszcza chłodzącego i/lub wewnętrznych elementów chłodzących np. węzownicy. Reaktor może być wykonany ze szkła lub innych tworzyw odpornych korozyjnie.

Dzięki doskonałemu wymieszaniu surowców, nawet przy stechiometrycznym ich stosunku, możliwe jest uzyskanie wysokiej konwersji i selektywności reakcji, przy niskim gradiencie temperaturowym w reaktorze, pozwalającym na łatwe utrzymywanie temperatury reakcji i kontrolę procesu, bez konieczności różnicowania temperatury elementów chłodzących.

Zawracany do reakcji chloromrówczan z wymywania gazów odlotowych będąc dobrym rozpuszczalnikiem fosgenu i alkoholu w istotny sposób ułatwia uzyskiwanie jednorodnej ciekłej mieszaniny, reakcyjnej.

Prowadzenie procesu bez nadmiaru fosgenu i w temperaturach niskich ma istotne znaczenie dla bezpieczeństwa pracy w warunkach operowania wysokotoksycznymi surowcami i produktami.

Sposobem według niniejszego wynalazku produkuje się chloromrówczany alkiłowe o czystości powyżej 97% z wydajnością rzędu 85—90%. Dla zastosowań technicznych produkty nie wymagają dodatkowego oczyszczania.

Przykład I. Do reaktora poprzez strumienicę, wprowadza się od dołu 162 g/godz fosgenu i 52,6 g/godz metanolu oraz 36 g/godz chloromrówczanu powrotnego z wymywania odgazów.

W czasie reakcji utrzymuje się w reaktorze temperaturę 24—28°C. Z górnej części reaktora odbiera się 180,5 g/godz. surowego produktu i 70,11 g/godz gazów odlotowych. Wydajność reakcji 92,3%.

Po dalszej obróbce surowego produktu i gazów odlotowych uzyskuje się 140 g/godz chloromrówczanu metylu o czystości 97%. Wydajność praktyczna procesu 87,6%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chloromrówczanów alkilowych o wzorze ogólnym ROCOCl w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla na drodze reakcji fosgenu z alkoholem, **znamienny tym**, że stechiometryczne ilości fosgenu i alkoholu wprowadza się po wstępnym ich zmieszaniu i utworzeniu jednorodnej fazy ciekłej **10** współprądowo, w sposób ciągły do reaktora, przy

czym reakcję prowadzi się w zakresie temperatur, w których alkohol pozostaje w postaci ciekłej.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że gazy odlotowe z reakcji, zawierające głównie chlorowódor oraz pewne ilości fosgenu, znaczne ilości chloromrówczanu i gazy odlotowe z desorpcji zawierające pewne ilości fosgenu, chlorowodoru i znaczne ilości chloromrówczanu poddaje się wymywaniu produktem w temperaturze poniżej $+5^{\circ}\text{C}$, korzystnie w temperaturze -5°C do -10°C , przy czym produkt zawraca się do reakcji.

