Egz. SŁUŻBOWY

POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY

64855

Patent dodatkowy do patentu ———

Zgłoszono: 22.VI.1968 (P 127 668)

Pierwszeństwo: ———

Opublikowano: 29. II. 1972

Kl. 12 o, 5/04

MKP C 07 f, 9/20

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zdzisław Pawlik, Romuald Malinowski, Bohdan Śledziński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego, jednego z ważniejszych półproduktów fosforoorganicznych. Związek ten stosowany jest między innymi do produkcji tionofosforanów organicznych powszechnie używanych jako cenne środki owadobójcze jak np. metyloparation, fenchlorfos, fention, fenitrotion, bromofos i inne. Spośród wielu znanych metod wytwarzania chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego tylko dwie znalazły praktyczne zastosowanie w przemyśle.

Pierwsza z metod (J. Am. Chem. Soc. 72, 2461, 1950 r.) polega na chlorowaniu chlorem kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego, otrzymywanego drogą estryfikacji metanolem pięciosiarczku fosforu. Praktyczne, patentowane rozwiązania tej metody wnoszą szereg nowych, użytecznych elementów prowadzenia procesu jak np. możliwości stosowania różnych czynników chlorujących, wyodrębnianie poszczególnych faz procesu oraz różne sposoby oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej i produktu technicznego.

Metoda ta przy zastosowaniu szeregu procesów i operacji pomocniczych prowadzi do otrzymania chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego o stosunkowo wysokiej czystości. Jednakże wydajności w praktycznych rozwiązania są niskie, rzędu 40% w stosunku do kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforowego, a duże trudności technologiczne i aparaturowe, na jakie napotyka się przy realizacji tej metody w przemyśle, ograniczają możliwości szerszego jej wykorzystania. Za bardziej dogodną uznana została metoda druga polegająca na estryfikacji tiochlorku fosforu metanolem wobec środków wiążących chlorowodór. Zgodnie z zasadami podanymi przez twórców tej metody (Żurn. Obszcz. Chim. 26, 2578, 1956 r.) chlorek 0,0-dwumetylotiofosforylowy otrzymuje się pod ciśnieniem atmosferycznym w sposób następujący. Przy mieszaniu i chłodzeniu do —10÷—12° dodaje się do tiochlorku fosforu metanol w ilości 3,1 mola w stosunku do 1 mola tiochlorku fosforu.

2

Temperatura nie może przekroczyć 0°C. Następnie po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do —10°C wkrapla się około 40% ług sodowy w ilości 2,53—2,58 mola wodorotlenku sodowego w stosunku do użytego 1 mola tiochlorku fosforu. Temperaturę utrzymuje się w granicach od —10 do 0°C. Po wkropleniu ługu mieszaninę reakcyjną miesza się przez 2 godziny w temperaturze nie wyższej od 20°C, dodaje wody w ilości 250—280 ml w stosunku do 1 mola tiochlorku fosforu, miesza przez 15 minut, oddziela warstwę oleistą, suszy nad chlorkiem wapnia i destyluje zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 66—67°C/16 mm Hg. Otrzymuje się chlorek 0,0-dwumetylotiofosforylowy z wydajnością 77—87% o współczynniku załamania światła n_D^{20} — 1,4840. Zastosowanie takich surowców jak ług sodowy, metanol i tiochlorek fosforu preferuje tę metodę w przemyśle.

Mimo swej atrakcyjności metoda ta nie jest pozbawiona wad. Praktyka wykazała, że jakość chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego odbiega od jakości produktu otrzymywanego metodą pierwszą. W wyniku działania metanolu na trójfunkcyjny tiochlorek fosforu otrzymuje się mieszaninę co najmniej trzech różnych związków w zależności od tego ile atomów chloru cząsteczki tiochlorku fosforu weszło w reakcję z alkoholem. Obok chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego stanowiącego główny produkt reakcji powstają ubocznie dwuchlorek o-metylotiofosforylowy i tiofosforan trójmetylowy. Wzajemne stosunki ilościowe trzech podstawowych produktów reakcji są zmienne i zależą w dużym stopniu od szeregu parametrów procesu jak temperatura, czas, wzajemne stosunki ilościowe reagentów, intensywność mieszania itp. Zawartość produktów ubocznych wynosi łącznie od 10—20%. Pomiar współczynnika załamania światła układu trójskładnikowego typu wyżej opisanego nie jest przydatny do precyzyjnego charakteryzowania składu mieszaniny. To sprawia, że rzeczywista wydajność procesu estryfikacji tiochlorku fosforu metanolem w przeliczeniu na chlorek 0,0-dwumetylotiofosforylowy jest znacznie niższa od podawanej w literaturze i wynosi 60—70%.

Drugą poważną wadą omawianej metody jest bardzo wysoka egzotermiczność procesu estryfikacji i związana z tym konieczność sprawnego odprowadzania wydzielanego ciepła przy niewielkiej różnicy temperatur między wymaganą temperaturą procesu a temperaturą medium chłodzącego. Trudności pogłębia konieczność odprowadzenia ciepła w możliwie krótkim czasie (2—3 godziny) z uwagi na ujemny wpływ na wydajność procesu reakcji hydrolizy produktu w środowisku wodnym.

Problem ten stwarza największe trudności technologiczne i aparaturowe i zmusza do poważnego ograniczania wielkości jednostek produkcyjnych, znacznego przedłużania czasu prowadzenia procesu oraz stosowania skomplikowanych układów chłodniczych. Trudność tę omija się w pewnych rozwiązaniach technologicznych przez prowadzenie procesu estryfikacji w sposób dwuetapowy, poprzez stadium dwuchlorku 0-metylotiofosforylowego. Sposób ten ułatwia wprawdzie odprowadzanie ciepła reakcji, jest jednakże znacznie mniej korzystny z punktu widzenia łącznej wydajności procesów.

Sposób będący przedmiotem wynalazku w znacznym stopniu rozwiązuje wymienione wyżej trudności. Wykorzystując wysokie ciepło parowania metanolu pozwala on znany proces estryfikacji tiochlorku fosforu metanolem wobec środków wiążących chlorowodór prowadzić w warunkach obniżonego ciśnienia z zastosowaniem nadmiaru metanolu w stosunku do ilości niezbędnej stechiometrycznie.

Zmniejszenie ciśnienia w procesie wytwarzania chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego wywołuje nawet w temperaturze bliskiej 0°C intensywne parowanie lub wrzenie metanolu, który po skropleniu w chłodnicy zawraca się całkowicie lub częściowo do środowiska reakcji. Endotermiczny proces parowania metanolu powoduje bardzo intensywne i skuteczne chłodzenie mieszaniny reakcyjnej, co umożliwia przeprowadzenie reakcji estryfikacji nawet w kilkakrotnie krótszym czasie od znanych dotychczas rozwiązań. Wrzenie mieszaniny reakcyjnej zwiększa jeszcze dodatkowo intensywność mieszania, ułatwia przenikanie i wymianę ciepła.

Proces można prowadzić pod ciśnieniem poniżej 100 mmHg, jednakże z uwagi na pożądany możliwie krótki czas przebiegu procesu korzystnym ciśnieniem roboczym jest ciśnienie w granicach 16—25 mmHg, szczególnie w drugiej fazie procesu jaką jest zobojętnianie mieszaniny reakcyjnej środkiem wiążącym chlorowodór. Proces prowadzi się utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach 0 + 5°C jednakże odchylenia od tych wartości o ±5°C nie wpływają na wyraźne obniżenie wydajności chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego.

W sposobie według wynalazku stosuje się metanol w nadmiarze wynoszącym co najmniej 10% ilości metanolu teoretycznie niezbędnej. Na skutek intensywnego parowania i wrzenia metanolu w warunkach procesu prowadzonego według wynalazku część użytego metanolu znajduje się poza środowiskiem reakcji spełniając rolę czynnika ochładzającego mieszaninę reakcyjną. Dla zapewnienia niezbędnego niewielkiego nadmiaru metanolu w mieszaninie reakcyjnej oraz sprawnego odprowadzania ciepła korzystne jest użycie metanolu w ilości 190—210 g w stosunku do 1 mola tiochlorku fosforu. Nadmiar metanolu, po ukończeniu procesu estryfikacji, może być zregenerowany drogą oddestylowania pod zmniejszonym ciśnieniem i ponownie wykorzystany. Jako środek wiążący chlorowodór używa się ług sodowy w ilościach od 2,3—2,5 mola wodorotlenku sodowego w stosunku do 1 mola tiochlorku fosforu.

Zmieniając ilości wodorotlenku sodowego w podanych wyżej granicach można regulować zawartość ubocznych produktów. Ma to istotne znaczenie w przypadku niektórych zastosowań chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego, gdyż dwuchlorek 0-metylo-tiofosforylowy wyróżnia się wysoką reaktywnością, zaś tionofosforan trójmetylowy znaczną toksycznością dla organizmów stałocieplnych. Zespół warunków stosowanych w procesie według wynalazku wpływa bardzo korzystnie na wydajność procesu oraz jakość wytwarzanego produktu, pozwala uniknąć stosowania skomplikowanych układów chłodniczych z wymuszonym obiegiem trójfazowej mieszaniny reakcyjnej o dużej gęstości, zawierającej znaczne ilości krystalicznego chlorku sodowego, wybitnie skraca czas reakcji i w sposób istotny podnosi zdolność produkcyjną aparatury.

Sposobem według wynalazku można otrzymać techniczny chlorek 0,0-dwumetylotiofosforylowy z wydajnością powyżej 92% lub z wydajnością ponad 85% w przeliczeniu na składnik główny. Otrzymywany w ten sposób produkt techniczny zawiera do 8% produktów ubocznych.

Przykład. W kolbie reakcyjnej o pojemności 1,5 litra, wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz, sprawną chłodnicę zwrotną zasilaną przeponowo wodnym roztworem glikolu o temperaturze —18°C, umieszcza się 385 g metanolu.

W zestawie reakcyjnym zmniejsza się ciśnienie do około 25 mm Hg przy pomocy inżektora wodnego i wywołując wrzenie metalonu ochładza się go do temperatury —5—0°C, po czym wkrapla się 339 g tiochlorku fosforu w czasie około pół godziny. W czasie wkraplania tiochlorku fosforu utrzymuje się temperaturę od 0 do +5°C. Po wprowadzeniu tiochlorku fosforu wkrapla się do mieszaniny reakcyjnej 40%-owy ług sodowy w ilości 470 g w ciągu około półtorej godziny obniżając przy tym ciśnienie w układzie do 16—20 mm Hg i utrzymując temperaturę mieszaniny od 0 do +5°C.

Po wkropleniu ługu zawartość kolby miesza się jeszcze w ciągu 15 minut po czym wyrównuje się ciśnienie do normalnego przez wyłączenie inżektora wodnego i dodaje do kolby wodę w ilości 700 ml. Zawartość kolby miesza się w ciągu 15 minut do całkowitego rozpuszczenia chlorku sodowego, przenosi do rozdzielacza i oddziela dolną warstwę, a następnie przemywa się zimną wodą w ilości 300 ml. Oddzieloną dolną warstwę organiczną suszy się nad bezwodnym chlorkiem wapnia. Otrzymuje się 295 g technicznego chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego co odpowiada wydajności 92%, n_D^{20}—1,4795. Przy pomocy analizy metodą spektrofotometrii w podczerwieni oznaczona w technicznym produkcie zawartość chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego, wynosi około 92%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorku 0,0-dwumetylotiofosforylowego przez estryfikację tiochlorku fosforu metanolem wobec środków wiążących chlorowodór **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem wynoszącym 16—100 mm Hg, w temperaturze —5°—+10°C, przy co najmniej 10% nadmiarze metanolu w środowisku reakcyjnym, przy czym ciepło reakcji odprowadza się wykorzystując ciepło parowania metanolu w podanych wyżej warunkach.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że metanol odparowywany z mieszaniny reakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem zawraca się częściowo lub całkowicie do środowiska reakcji.