

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 SET. 1978

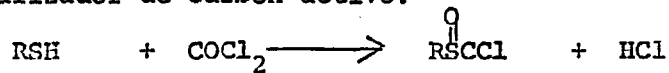
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21	NUMERO	467699	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION			
	-9 MAR. 1978			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
775.821	9 de marzo de 1.977	EE. UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C//A01N	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CLOROTIOFORMATOS.		
71 SOLICITANTE (S)		
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Westport, Connecticut, EE. UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
Carlo Galileo Alesandrini, Jr.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

Esta invención se relaciona con la producción de clorotioformatos por reacción de un mercaptan con fosgeno en presencia de un catalizador de carbón activo:



5 en donde R representa un alquilo, cicloalquil (inferior) metilo, cicloalquilo inferior, alqueno inferior, fenilo, fenilo cloro-sustituido, bencilo o alquilo cloro-sustituido, en donde el sustituyente alquilo está al menos tan separado como el átomo de carbono  $\gamma$  - (gamma), con respecto al átomo de azufre. Por el término "alquilo" o "alquilo cloro-sustituido" se quiere dar a entender aquellos grupos que tienen de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, neohexilo, n-heptilo, 10 n-octilo, n-decilo, n-dodecilo y n-tetradecilo. Por el término "alqueno inferior" se quiere dar a entender aquellos grupos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y al menos un enlace olefínico. Por el término "cicloalquilo inferior" se quiere dar a entender grupos cicloalifáticos que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, tal como ciclopropilo y ciclohexilo. El término "cicloalquil (inferior) metilo" incluye grupos que tienen de 3 a 7 átomos de carbono en la porción cicloalquilo, tales como ciclopropilmetilo y ciclopen- 20 tilmetilo. El término "clorofenilo" incluye anillos fenilo mono- y policlorados en donde el átomo o átomos de cloro pueden estar 25 sustituidos diversamente.

Según una modalidad preferida del procedimiento de la invención, R es alquilo, cicloalquilo inferior, cicloalquil (inferior) metilo, bencilo, fenilo o fenilo cloro-sustituido. Modalidades preferidas para las diversas posibilidades de R son: cuando 30 representa alquilo, aquellos grupos que tienen de 1 a 6 átomos

de carbono, particularmente etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, n-pentilo y neopentilo; cuando representa cicloalquilo inferior: ciclobutilo; cuando representa cicloalquil (inferior)metilo: ciclopropilmetilo y ciclopentilmetilo; cuando  
5 representa alqueno inferior: alilo; cuando representa fenilo cloro-sustituido: p-clorofenilo; y cuando representa haloalquilo: 3-cloropropilo.

Dichos clorotioformatos son intermediarios de utilidad para la producción de tiocarbamatos herbicidamente eficaces y  
10 compuestos similares. La reacción entre mercaptanes y fosgeno para producir clorotioformatos se describe en la patente USA número 3.165.544 de Harry Tilles, la cual describe la realización de este proceso en una instalación a escala laboratorio. Se indica que las temperaturas de reacción deberán mantenerse tan bajas  
15 como sean posible, consonantes con velocidades de reacción razonables, puesto que a elevadas temperaturas comienza a formarse, en cantidades significativas, disulfuro subproducto. Para esta reacción, se sugiere una temperatura máxima comprendida entre 70 y 140°C aproximadamente.

20 Uno de los procesos utilizados a escala comercial para la producción de clorotioformatos de alquilo inferior mediante esta reacción, utiliza dos lechos catalíticos de carbón activado dispuestos en serie. El primer lecho está contenido preferiblemente en un reactor de tubos múltiples; el segundo se encuentra  
25 en forma de un reactor de lecho empacado que contiene un solo lecho catalítico. El primer reactor funciona como un reactor en fase líquida continua; más específicamente como un reactor catalítico tubular de flujo ascendente, introduciéndose los materiales de partida por el fondo y extrayéndose los productos por la porción superior. La mezcla parcialmente reaccionada se introduce  
30

entonces en la parte superior del segundo reactor, el cual funciona como un lecho empacado de flujo por goteo (flujo descendente). Es decir, el segundo reactor funciona en fase gaseosa continua puesto que se pasa continuamente cloruro de hidrógeno gaseoso a través del lecho. Los productos de la reacción se separan de la zona inferior del segundo reactor y se pasan a un aparato aguas abajo para la separación del clorotioformato. Sin embargo, la puesta en práctica de este procedimiento, según se ha encontrado, produce clorotioformatos en una pureza de solamente 91 a 95% aproximadamente. La mayor impureza está constituida por disulfuros, presentes en una cantidad de 3-7% aproximadamente, siendo ditiocarbonatos la mayor parte de las impurezas restantes. Cuando se emplea para preparar clorotioformato de n-propilo, la cantidad de disulfuro subproducto oscila entre 1,5 y 13,7% que en promedio se encuentra justo por debajo del 5% y la pureza del clorotioformato en promedio es del 93% aproximadamente.

Constituye un objeto de la presente invención proporcionar un proceso mejorado para la producción de clorotioformatos por reacción de un mercaptan y fosgeno en presencia de un catalizador de carbón activo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento como el definido anteriormente, que reduce al mínimo el disulfuro subproducto.

Un tercer objeto de la presente invención es proporcionar dicho procedimiento con una mayor capacidad de producción.

Aún otro objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento como el anteriormente indicado que tiene un buen control de temperatura en los reactores.

Por último otro objeto más de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento como el anteriormente definido que tiene una buena conversión del mercaptan a clorotioformato.

5 La presente invención comprende un procedimiento para la producción de clorotioformatos de fórmula  $RSCCl$  en la que R es alquilo, cicloalquilo inferior, cicloalquil(inferior)metilo, alqueno inferior, fenilo. cloro-sustituido, bencilo o alquilo cloro-sustituido en donde el sustituyente cloro está situado tan  
10 alejado como el átomo de carbono gamma, con respecto al átomo de azufre, mediante reacción del correspondiente mercaptan con fosgeno en presencia de un catalizador de carbón activado, que comprende: (a) poner en contacto el mercaptan con fosgeno en una  
15 primera zona de reacción en fase líquida continua, en presencia de un catalizador que comprende carbón activado: (b) separar un primer producto de reacción de la primera zona de reacción: (c) poner en contacto el primer producto de reacción con un catalizador que comprende carbón activado en una segunda zona de reacción en fase líquida continua; y (d) separar un segundo producto  
20 de reacción que comprende clorotioformato de la segunda zona de reacción.

La invención se describe más particularmente con referencia a la figura, la cual muestra un diagrama de flujos generalizado para llevar a cabo el proceso.

25 Con referencia a la figura, el mercaptan de la línea 1 se combina con fosgeno de la línea.2 y la mezcla se introduce a través de la línea 4 a la porción inferior del primer reactor 10. El reactor 10 se pone en funcionamiento con los reactantes y productos formando una fase líquida continua. Preferiblemente,  
30 el reactor 10 es un reactor tubular de lecho empacado que contiene

una pluralidad de tubos rellenos de carbón activo de un tamaño de partícula adecuado, de modo que cada tubo funcione en la forma convencional como un reactor en miniatura de lecho empacado. Los reactantes de la corriente 4 se introducen en la porción inferior del reactor, a continuación en las porciones inferiores de los tubos individuales y por último pasan ascendentemente a través de los tubos. La temperatura media de salida es generalmente de 0 a 70°C aproximadamente, con preferencia de 0 a 50°C aproximadamente. Las presiones oscilan entre 0 y 10,5 Kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente con preferencia entre 0 y 3,5 Kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente.

Los productos parcialmente reaccionados del primer reactor 10, se separan de la parte superior de este reactor como producto de cabeza por la línea 6 y se pasan a través de la línea 8 al interior del segundo reactor 11. El reactor 11 contiene un lecho empacado 12 de carbón activado. La reacción se completa en el reactor 11 en una fase líquida continua. Como se muestra en la figura, esto se lleva a cabo introduciendo los reactantes en la porción inferior del reactor 11, de modo que este reactor funciona según el llamado estado de "flujo ascendente de inundación". El reactor funciona generalmente a temperaturas medias de salida comprendidas entre 0 y 70°C aproximadamente, con preferencia entre 10 y 50°C aproximadamente, más preferiblemente a una temperatura dentro de esta gama pero por debajo de los 50°C. Las presiones oscilan entre 0 y 10,5 Kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente, con preferencia entre 0 y 3,5 Kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente. El tiempo de residencia de los reactantes en el reactor 11 está en general comprendido entre 1 y 180 minutos aproximadamente, con preferencia entre 5 y 90 minutos aproximadamente.

Los productos de la reacción se separan del reactor 11

a través de la línea de cabeza 11, pasan al tambor de separación 13 y el clorotioformato producto se separa por la línea 15 para su ulterior purificación. Los subproductos gaseosos (principalmente cloruro de hidrógeno con algo de fosgeno sin reaccionar) se retiran por la línea 14 y se pasan a las unidades de purificación aguas abajo (no mostradas) para la recuperación de materiales de partida sin reaccionar para su reciclo y separación y ulterior procesado de cloruro de hidrógeno.

Al igual que en el proceso anterior, cuando el segundo reactor 11 se hace funcionar como un reactor en fase gaseosa continua (por ejemplo, como un reactor de lecho empacado de flujo por goteo), la temperatura media de salida puede mantenerse también entre 0 y 70°C aproximadamente, como en el presente proceso. Sin embargo, la operación según el proceso anterior se traduce en un perfil de temperatura desigual a través del reactor debido a la pobre transferencia térmica, proporcionando zonas localizadas de alta temperatura o "zonas calientes". A partir de la patente USA número 3.165.544 se conoce que las temperaturas indeseablemente altas contribuyen a la formación de disulfuro subproducto. La presencia de zonas calientes en el reactor 11 aumenta por lo tanto la posibilidad de formación de este subproducto.

Sin embargo, cuando el proceso se pone en práctica utilizando la presente invención, la operación del segundo reactor 11 como un reactor de lecho empacado en fase líquida continua, se traduce en una notable disminución de la formación de disulfuro, puesto que dicha operación proporciona una mejor transferencia térmica y una distribución de temperaturas más uniforme por todo el lecho catalítico.

La operación según esta invención, con el reactor

11 en forma de un reactor en fase líquida continua, se traduce en un aumento del tiempo de residencia en el segundo reactor a la misma velocidad de flujo del proceso anterior, en un factor de por lo menos 10 aproximadamente. Por ejemplo, en el procedimiento anterior, el tiempo de residencia en este reactor es con frecuencia del orden de 4-5 minutos. En el presente procedimiento el tiempo de residencia puede ser de 5 a 180 minutos aproximadamente e incluso mayor, en función de la velocidad de flujo. Preferiblemente, el tiempo de residencia está comprendido entre 45 y 180 minutos aproximadamente, más preferiblemente entre 45 y 90 ó 120 minutos aproximadamente. Razonablemente, podría esperarse que la operación a dichos tiempos de residencia más largos se traduciría en una mayor formación de subproducto; sorprendentemente, sin embargo, la operación a tales tiempos de residencia largos no se traduce en una formación aumentada de subproductos en tanto en cuanto la temperatura se mantenga bajo un buen control. Alternativamente, la velocidad de flujo de los materiales se puede aumentar al objeto de permitir la operación a tiempos de residencia más bajos en este reactor y mayor conversión de mercaptan a clorotioformato. Preferiblemente, la velocidad de flujo se puede incrementar hasta 2-2,5 veces la utilizada anteriormente. A velocidades de flujo aumentadas, el tiempo de residencia en el primer reactor 10 disminuye también.

El control deseado de la temperatura en el reactor 11 y en el proceso global, se puede aumentar mediante introducción de fosgeno líquido en el sistema, bien como parte de la alimentación en la línea 2 o bien por separado al reactor 10. Parte o la totalidad de este exceso se vaporizará bajo las condiciones operativas normales del reactor 11, absorbiendo la vaporización el calor generado durante la reacción.

Según otro método para controlar la temperatura, y también para facilitar el aumento de la producción global de clorotioformato, se puede introducir en el sistema una corriente de recicló relativamente fría 5, obtenida de las unidades de procesamiento aguas abajo (no mostrada), y que comprende principalmente materiales de partida sin reaccionar. Con preferencia, la corriente de recicló de la línea 5 se puede introducir en el reactor 11 por vía de las líneas 7 y 8 y su presencia contribuye a mantener una temperatura convenientemente baja en el reactor 11, preferiblemente por debajo de 50°C aproximadamente. Por otra parte, la corriente de recicló 5 se puede introducir por vía de las líneas 3 y 4 al interior del primer reactor 10. Más preferiblemente, el control de la temperatura se mantiene mediante la combinación de utilizar fosgeno líquido en exceso e introducir la corriente de recicló en el reactor 11.

La operación según la invención, como podrá verse más adelante a partir de los ejemplos dados, se traduce en una conversión de aproximadamente 94% del mercaptan de partida y en la producción de un producto que tiene una pureza aproximada del 93%, conteniendo en general menos del 1% de disulfuro. Adicionalmente, el empleo de un reactor en fase líquida continua, y debido al aumento en el tiempo de residencia, proporciona una mayor capacidad que una unidad similar que funciona utilizando un reactor empacado de flujo descendente o de goteo, en el cual el tiempo de residencia es sustancialmente más corto. Se han obtenido resultados similares en el caso de clorotioformato de n-propilo, tal y como puede apreciarse a partir del ejemplo 3. Tomando como base estos resultados y el conocimiento general de esta técnica, por ejemplo la información contenida en la patente USA 3.165.544, es razonable suponer un buen rendimiento similar para los otros

tipos de compuestos aquí incluidos. Según una alternativa al tipo de reactor de "flujo ascendente por inundación" mostrado en la figura, el reactor 11 puede operarse como un reactor en fase líquida continua de cualquier otra forma que pueda ser conveniente, por ejemplo como un reactor de lecho empacado inundado por flujo descendente.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la práctica de la presente invención.

EJEMPLO I.-

Se utiliza un sistema de dos reactores como se muestra en la figura, con una capacidad de producción de aproximadamente 25.650 Kg por día de clorotioformato de etilo. El primer reactor es un reactor tubular de flujo ascendente, estando los tubos rellenos de catalizador de carbón activado. El segundo reactor es un reactor de lecho empacado que contiene un lecho de catalizador de carbón y que funciona como un reactor de flujo ascendente.

En el primer reactor, correspondiente al reactor 10 de la figura, se alimentan 10 kilomoles/hora de fosgeno y 9,2 kilomoles/hora de etil mercaptan. El reactor se opera con una temperatura de entrada de aproximadamente 15-40°C, una temperatura de salida de 50-65°C aproximadamente y una presión de salida de 2,1 a 2,52 Kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente. Los productos parcialmente reaccionados del primer reactor se alimentan a la porción inferior del segundo reactor junto con una corriente de reciclaje que contiene 4,8 kilomoles/hora de fosgeno y 2,1 kilomoles/hora de clorotioformato de etilo. El segundo reactor funciona con una temperatura de entrada de aproximadamente 18-26°C, una temperatura de salida de 33-49°C aproximadamente, una presión de salida de aproximadamente 1,68 a 1,96 kg/cm<sup>2</sup> relativos y un tiempo

po de residencia de unos 75 minutos.

La conversión de etil mercaptan al clorotioformato es del 94%. El producto se obtiene con una pureza del 98%, conteniendo aproximadamente 0,5 a 1% de disulfuro de dietilo y aproximadamente 1% de ditiocarbonato de dietilo.

EJEMPLO II.-

Se utiliza el mismo sistema que en el ejemplo I pero se aumentan las velocidades de flujo de los materiales para proporcionar una capacidad de aproximadamente 51.300 Kg/día de clorotioformato de etilo. Las velocidades de flujo de fosgeno y etil mercaptan son respectivamente de 20,16 y 18,36 kilomoles/hora. La velocidad de flujo de reciclaje es de 9,5 y 4,2 kilomoles/hora respectivamente de fosgeno y clorotioformato de etilo. Las temperaturas y presiones de operación son prácticamente iguales a las usadas en el ejemplo I. El tiempo de residencia de los materiales en el segundo reactor se reduce a 35 minutos aproximadamente. Se obtiene de nuevo clorotioformato de etilo con una pureza del 93%, con una conversión del 94% del etil mercaptan. El contenido en disulfuro de dietilo en el producto es de 0,5 a 1% aproximadamente y el contenido en ditiocarbonato de dietilo es de 0,5% aproximadamente.

EJEMPLO III.-

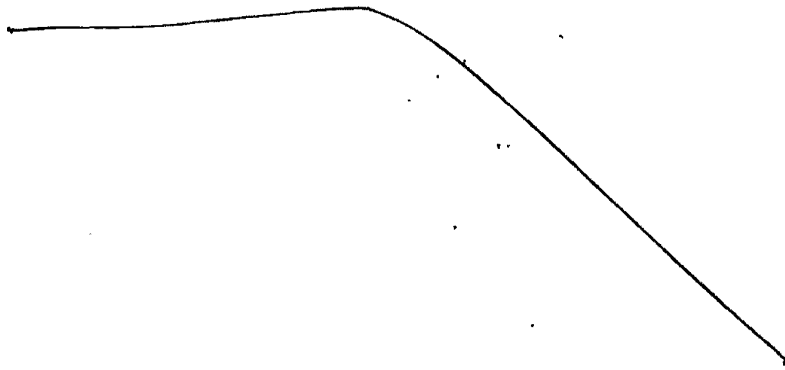
Se utiliza un sistema de dos reactores como en la figura adjunta, con una capacidad de producción de aproximadamente 33.300 kg/día de clorotioformato de n-propilo. El primer reactor es un reactor tubular de flujo ascendente, con los tubos rellenos de catalizador de carbón activo. El segundo reactor es un reactor de lecho empacado que contiene un lecho de catalizador de carbón y que funciona como un reactor de flujo ascendente.

En el primer reactor, correspondiente al reactor

10 de la figura, se alimentan 11,07 kilomoles/hora de fosgeno y 10,08 kilomoles/hora de n-propilmercaptan. En el reactor 10 se introduce también una corriente de reciclo que contiene aproximadamente 4,95 kilomoles/hora de fosgeno y aproximadamente 2,25 kilomoles/hora de clorotioformato de n-propilo. El reactor se pone en funcionamiento a una temperatura de entrada de 15-40°C aproximadamente, una temperatura de salida de 40-55°C aproximadamente y una presión de salida de 1,82-2,1 kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente. Los productos parcialmente reaccionados del primer reactor se alimentan a la porción inferior del segundo reactor. El segundo reactor funciona con una temperatura de entrada de 40-55°C aproximadamente, una temperatura de salida de 40-55°C aproximadamente, una presión de salida de 1,54-1,82 kg/cm<sup>2</sup> relativos aproximadamente y con un tiempo de residencia de 75 minutos aproximadamente.

La conversión de n-propilmercaptan al clorotioformato es de 94%. El producto se obtiene con una pureza de 98-99%.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para preparar clorotioformatos,  
de fórmula:



5 en la que R es alquilo, cicloalquil(inferior)metilo, cicloalqui-  
lo inferior, alqueno inferior, fenilo, fenilo cloro-sustituido,  
bencilo o alquilo cloro-sustituido en donde el sustituyente clo-  
ro está situado al menos tan separado como el átomo de carbono  
gamma con respecto al átomo de azufre; caracterizado porque com-  
10 prende las etapas de:

- a) hacer reaccionar un mercaptan de fórmula RSH  
con fosgeno en una primera zona de reacción en  
fase líquida continua, en presencia de un cata-  
lizador que comprende carbón activado;
- 15 b) separar un primer producto de reacción de la  
primera zona de reacción;
- c) poner en contacto el primer producto de reacción  
con un catalizador que comprende carbón activado  
en una segunda zona de reacción en fase líquida  
20 continua; y
- d) separar un segundo producto de reacción, que com-  
prende al clorotioformato, de la segunda zona de  
reacción.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque la etapa (c) se efectua a una temperatura media  
de salida de 0 a 70°C aproximadamente.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque la etapa (c) se efectua a una temperatura media  
de salida de 10 a 50°C aproximadamente.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

terizado porque la etapa (c) se efectua a una temperatura media de salida de 10°C hasta por debajo de 50°C aproximadamente.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (c) se efectua con un tiempo de residencia entre 5 y 180 minutos aproximadamente.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la etapa (c) se efectua con un tiempo de residencia entre 45 y 180 minutos aproximadamente.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a) se introduce un exceso de fosgeno líquido.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (c) se introduce un exceso de fosgeno líquido.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se recuperan los materiales de partida sin reaccionar del producto de la etapa (d) y se reciclan a la etapa (c).

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se recuperan los materiales de partida sin reaccionar del producto de la etapa (d) y se reciclan a la etapa (a).

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se recupera el clorotioformato del producto de la etapa (d).

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (c) se efectua introduciendo el primer producto de reacción en la porción inferior de un reactor de lecho empacado que contiene un lecho de catalizador de carbón activado.

30 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo reactor se opera como un reactor de

de lecho empacado de flujo ascendente por inundación.

14.- Procedimiento para preparar clorotioformatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

5

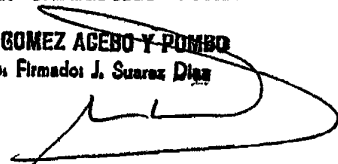
Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

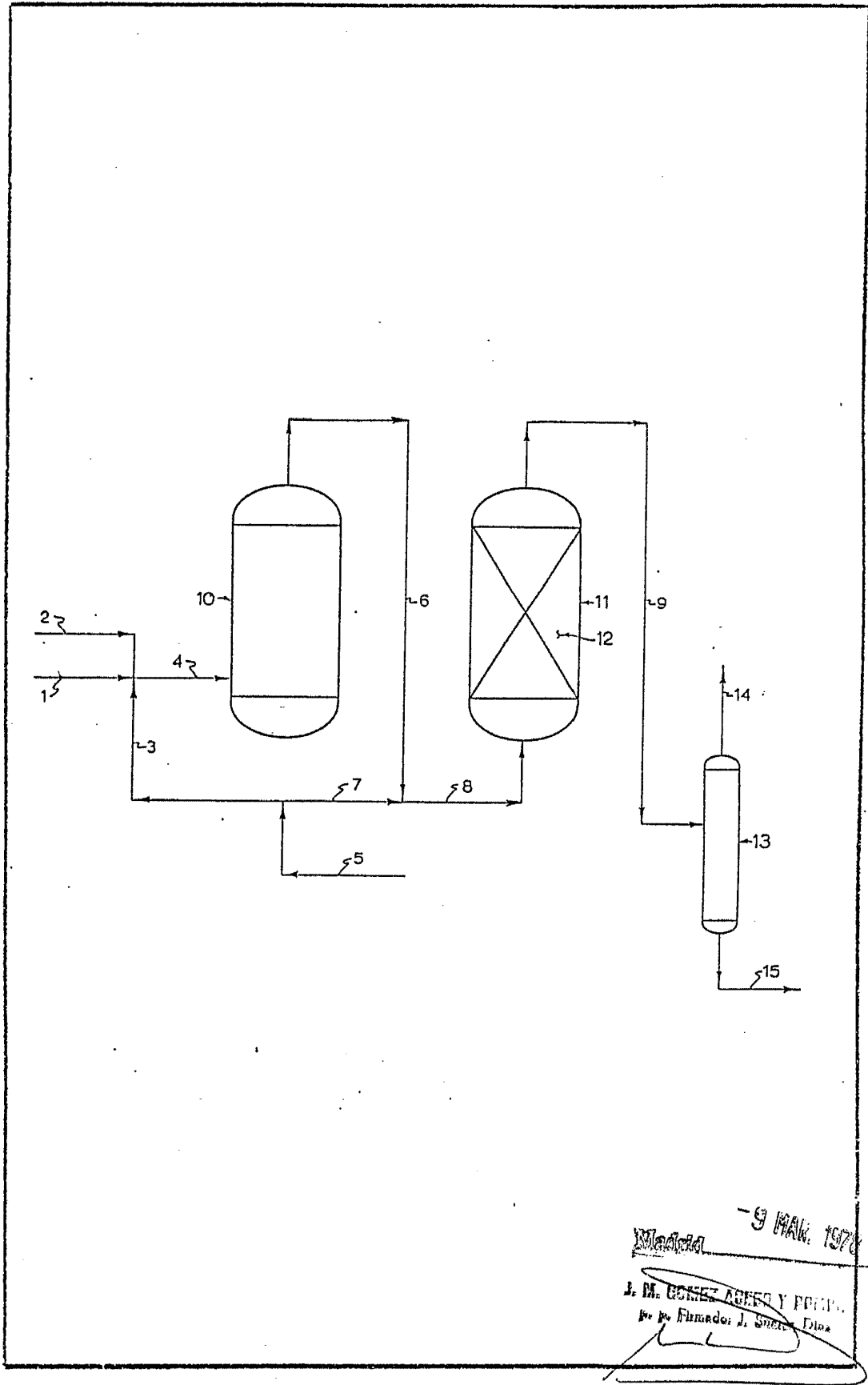
Madrid, 9 MAR. 1978

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GOMEZ AGEBO Y POMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz





México - 9 MAR. 1970  
J. M. GOMEZ AGUIRRE Y CIA. S. DE C.V.  
Por el Firmado: J. Gomez Aguirre