



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

257779

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 22 06 84
(21) (PV 4778-84)

(40) Zveřejněno 12 11 87

(45) Vydáno 15 12 88

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 153/03
C 07 C 155/02

(72)
Autor vynálezu

PELYVA JENŐ, BALATONFÜZFŐ, GAÁL ANTAL ing., VESZPRÉM,
VECSEY ISTVÁN ing., LÁSZLÓ SÁNDOR ing., CZIMER LAJOS ing.,
BALATONFÜZFŐ, BARACSKAI JÓZSEF ing., BALATONALMÁDI,
SEBŐK DEZSŐ dr., VESZPRÉM (MLR)

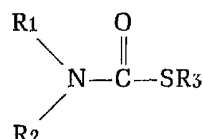
(73)
Majitel patentu

NITROKÉMIA IPARTELEPEK, FÜZFŐGYÁRTELEP (MLR)

(54) Způsob kontinuální výroby herbicidně účinných esterů thiokarbamové kyseliny

1

Vynález se týká způsobu přípravy herbicidně účinných esterů thiokarbamové kyseliny obecného vzorce I



(I)

kde znamená

R₁ ethylovou nebo n-propylovou skupinu,
R₂ n-propylovou nebo cyklohexylovou skupinu a

R₃ ethylovou nebo n-propylovou skupinu.
Je známo, že se estery thiokarbamové kyseliny obecného vzorce I mohou používat jako herbicidní prostředky a že se mohou připravovat různými způsoby. Provozně používané nejdůležitější způsoby přípravy jsou založeny na reakci sekundárního aminu s karbonylsulfidem.

Podle amerického patentového spisu číslo 3 133 947 se mohou shora uvedené estery kyseliny thiokarbamové obecného vzorce I připravovat reakcí odpovídajícího aminu se stechiometrickým množstvím karbonylsulfidu v přítomnosti další látky se zásaditou reakcí při teplotě -30 až +60 °C, s výho-

2

dou 40 až 50 °C, a vhodným čištěním a následující alkylací vzniklého meziproductu.

Podle japonského patentového spisu číslo 50.86030 se nechává reagovat amin jakožto použitá výchozí látka s karbonylsulfidem v molárním poměru 2:1 v organickém rozpouštědle, načež se vzniklý produkt alkyluje v organickém rozpouštědle. Jakožto reakčního prostředí se používá specifických rozpouštědel, jejichž regenerace je nákladná.

Podle německé zveřejněné přihlášky vynálezu DOS číslo 2 513 196 se nechává reagovat 1 mol sekundárního aminu s 0,48 až 0,30 moly karbonylsulfidu v organickém rozpouštědle jakožto reakčním prostředím při teplotě 0 až 60 °C, s výhodou 10 až 15 °C, načež se vzniklá amoniiová sůl thiokarbamové kyseliny alkyluje alkylhalogenidem.

Způsobem popsáním v německé zveřejněné přihlášce vynálezu DOS číslo 2 743 531 a 2 844 305 se vytváří ester reakcí s alkylhalogenidem pod tlakem. V průběhu reakce vznikající aminhydrochlorid vytváří pevnou fázi a musí se z reaktoru vymývat vodou. Tento způsob se může provádět toliko v periodicky pracujícím zařízení a vytvořená sůl má silné korozní působení. Pod tlakem pracující zařízení jsou velmi nákladná.

Molární poměr mezi karbonylsulfidem a

sekundárním aminem se považuje za velmi důležitý, protože by ostatně při rozkladu amoniové soli thiokarbamové kyseliny docházelo k vytváření merkaptanů, sirovodíku a síry. Je také velmi důležité při reakci karbonylsulfidu s aminem přesně dodržovat reakční teplotu, jelikož při teplotě nad 60 °C dochází k tepelnému rozkladu.

Přesné dodržování molárních poměrů ztěžuje značně provozní provádění způsobu. Vytvořené vedlejší produkty se jen těžko odstraňují a představují znečišťování životního prostředí. Oddělování a neutralizace sloučenin síry se provádí účelně v uzavřeném systému.

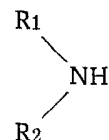
Reakce karbonylsulfidu s aminem probíhá v periodicky pracujících, stejnosměrných zařízeních pomalu, v průběhu postupující reakce je reakční rychlost stále menší, jelikož se poměr reakčních složek v reakční směsi zmenšuje. Vytvořená amoniová sůl thiokarbamové kyseliny je viskózní taveninou, do které se karbonylsulfid může zavádět a rozptylovat toliko za použití zvláštních opatření.

Cílem vynálezu je vyvinout kontinuální způsob pro výrobu esterů thiokarbamové kyseliny za odstranění shora uvedených nedostatků známých způsobů.

Zjistilo se, že hlavní podmínkou výroby konečného produktu ve vysokém výtěžku a o vysokém stupni čistoty je dodržet při výrobě amoniové soli esteru thiokarbamové kyseliny jakožto meziproductu molární poměr karbonylsulfidu a sekundárního aminu přesně 1:2. Tento molární poměr se při vhodné reakční rychlosti za vyloučení vytváření meziproductů udržuje tak, že se sytí tavenina amoniové soli thiokarbamové kyseliny při teplotě nad teplotou rozkladu thiokarbamové kyseliny, avšak pod teplotou rozkladu amoniové soli thiokarbamové kyseliny karbonylsulfidem. Zapojením reakční fáze při teplotě 60 až 65 °C se může reakce sekundárního aminu a karbonylsulfidu provádět v protiproudu bez vytváření vedlejších produktů. Koncentrace amoniové soli thiokarbamové kyseliny se může kontrolovat a řídit měřením elektrické vodivosti a tímto způsobem je možné udržovat poměr reakčních složek na téměř stálé hodnotě. Používaný karbonylsulfid může s výhodou obsahovat sirouhlík v množství nejvýše objemově 0,5 %. Tento karbonylsulfid se může připravovat z oxidu uhličitého a ze sirouhlíku tímto způsobem: Reaktorem se svazkem trubek se vede kontinuálně přehříváná pára sirouhlíku; přitom je reaktor z chromniklové oceli, je vyplněn gamma oxidem hlinitým a udržuje se v něm teplota 300 až 325 °C. Současně se do reaktoru zavádí 44 kg přehřátého oxidu uhličitého za hodinu. Vytvořená plynná směs se vede ze syntézního reaktoru do kondenzátoru, kde kondenzuje část sirouhlíku. Plynná fáze, odváděná z kondenzátoru, sestává ze směsi 1:1 sirouhlíku a kar-

bonylsulfidu. Z této plynné fáze se sirouhlík selektivním způsobem odstraňuje v práci věži s výplní směsí xylenových isomerů (1200 litrů). Z hlavy prací věže odváděný karbonylsulfid (118 g) obsahuje nejvýše hmotnostně 0,5 % sirouhlíku.

Vynález se tedy týká způsobu kontinuální výroby herbicidně účinných esterů thiokarbamové kyseliny obecného vzorce I, kde znamená R₁ ethylovou nebo n-propylovou skupinu, R₂ n-propylovou nebo cyklohexylovou skupinu a R₃ ethylovou nebo n-propylovou skupinu, reakcí sekundárního aminu obecného vzorce II



(I)

kde R₁ a R₂ mají shora uvedený význam, s karbonylsulfidem při teplotě 25 až 65 °C alkylací vytvořené amoniové soli thiokarbamové kyseliny, jehož podstata spočívá v tom, že první reakce probíhá protiproudě ve třech promíchávaných reakčních zónách, přičemž se při uvedení sekundárního aminu do prvních dvou reakčních zón udržuje teplota 30 až 50 °C a při uvedení karbonylsulfidu do třetí reakční zóny se udržuje teplota 60 až 65 °C, takto získaná a výchozích látek prostá amoniová sůl thiokarbamové kyseliny se kontinuálně odvádí při teplotě 60 až 65 °C a pak se alkyluje známým způsobem daným dialkylsulfátem nebo alkylhalogenidem obecného vzorce III



kde R₃ má shora uvedený význam, a X znamená atom halogenu, alkylací získaná sůl esteru thiokarbamové kyseliny se oddělí praním vodou a ester se zbaví vody frakční destilací.

Poměr výchozích látek se stanoví měřením elektrické vodivosti v blízkosti místa zavádění aminu a poměr přidávaných výchozích látek se řídí v závislosti na změně této naměřené hodnoty.

Způsob podle vynálezu se může s výhodou provádět v zařízení podle obr. 1. Na obr. 2 je závislosti elektrické vodivosti směsi di-n-propylaminu a amoniové soli thiokarbamové kyseliny na koncentraci amoniové soli thiokarbamové kyseliny.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu sestává z reaktorů 1, 2, 3 kaskádově uspořádaných, z alkylačních reaktorů 4, 5 uspořádaných za reaktorem 3, z pračky 6 připojené na alkylační reaktor 5, z odlučovače 7 konečného produktu a z vakuové destilační jednotky 8. Spodní díl pračky 6 je spojen se zpracovatelskou jednotkou 9. Reaktor 1 je k zavádění aminu opatřen za-

váděcím potrubím 11, k měření elektrické vodivosti zařízením 13 a provzdušňovací trubici 12.

V horní části reaktorů 1, 2, 3 jsou přepouštěcí potrubí k odvádění reakční směsi. Reaktory 1, 2, 3 mají až ke dnu zasahující trubky pro zavádění plynu. Zaváděcím potrubím 10 reaktoru 3 se do systému zavádí plyný karbonylsulfid. Alkylační prostředek se zavádí do alkylačního reaktoru 4 nátrubkem 14. Ze zařízení se potrubím 17 odvádí ve zpracovatelské jednotce 9 hydroxidem sodným regenerovaný a jakožto prostředek k vázání kyseliny používaný amin, potrubím 16 se odvádí odpadní voda a potrubím 15 se odvádí konečný produkt.

Připomíná se, že se popřípadě reaktory 1, 2 mohou spojit nebo rozdělit na více než dvě reakční fáze.

Při reakci karbonylsulfidu se sekundárním aminem se vytváří amoniová sůl thiokarbamové kyseliny, při teplotě nad 60 °C je však možné vytváření thiokarbamové kyseliny. Teplota rozkladu thiokarbamové kyseliny je nižší než odpovídající teplota amoniové soli thiokarbamové kyseliny. V případě, že se nechává reagovat karbonylsulfid se sekundárním aminem při teplotě vyšší, než je teplota rozkladu thiokarbamové kyseliny, avšak nižší, než je teplota rozkladu esteru thiokarbamové kyseliny, může být karbonylsulfid v poměru k sekundárnímu aminu v reakční směsi v nadbytku. Při teplotě vyšší, než je teplota rozkladu thiokarbamové kyseliny, není žádná možnost vytváření thiokarbamové kyseliny a vedlejších produktů, jelikož se v reakční směsi vytváří za rozkladu amoniová sůl thiokarbamové kyseliny a karbonylsulfid. Karbonylsulfid může reagovat jen na takových místech systému, kde jsou stechiometricky alespoň 2 moly sekundárního aminu, přičemž

v tomto případě vzniká amoniová sůl thiokarbamové kyseliny.

Jestliže se pracuje za protiproud, reaguje dále v systému amoniová sůl thiokarbamové kyseliny obsahující nadbytek aminu se zaváděným karbonylsulfidem. Na určitých místech vytvořený nadbytek karbonylsulfidu zvyšuje průměrnou reakční rychlost a umožňuje současně dokonalé proběhnutí reakce.

Při zavádění karbonylsulfidu podle vynálezu používaná teplota 60 až 65 °C a stupeň čistoty karbonylsulfidu zajišťují, že amoniová sůl thiokarbamové kyseliny opouští reaktor ve formě jednotného, čistého a výchozích látek prostého produktu.

Udržení rovnováhy reakční směsi je usnadněno tím, že se koncentrace amoniové soli thiokarbamové kyseliny v reakční směsi, to znamená konverzní stupeň, může zcela přesně stanovit měřením elektrické vodivosti. Nastavením a řízením množství potřebných výchozích látek v rovnováze vedené reakce je možno dosáhnout optimálního výkonu a optimální kapacity systému.

Na obr. 2 je ukázáno, že elektrická vodivost směsi di-n-propylaminu a amoniové soli thiokarbamové kyseliny v určité reakční fázi, při koncentraci 20 až 35 % molových, je silně závislá na koncentraci amoniové soli thiokarbamové kyseliny. Na základě tohoto poznatku se může tohoto koncentračního oboru (v molových procentech) používat k regulaci reakce. Podle obr. 2 se na osu x nanáší molová procenta amoniové soli thiokarbamové kyseliny a změny elektrické vodivosti (v $\mu\text{S}/\text{cm}$) na osu y jakožto funkce shora uvedeného parametru.

V tabulce I se uvádějí v souhlase s obr. 2 hodnoty molových procent amoniové soli thiokarbamové kyseliny a odpovídající hodnoty elektrické vodivosti.

TABULKA I

Amoniová sůl thio-							
karbamové kyseliny							
(molová procenta)	0,60	6,40	13,36	20,90	29,10	38,15	48,00
Vodivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0,06	0,15	1,20	5,50	17,50	35,80	54,00
Amoniová sůl thio-							
karbamové kyseliny							
(molová procenta)	59,00	71,10	84,70	100,00			
Vodivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	62,00	54,00	37,50	31,80			

V tabulce II je uveden tepelný rozklad thiokarbamové kyseliny a odpovídající di-n-propylamoniové soli. Molární poměr me-

zi karbonylsulfidem a aminem se měří při různých teplotách v reakční směsi, která je v rovnováze s karbonylsulfidovou fází.

TABULKA II

Teplota, °C	Molární poměr karbonylsulfid/ di-n-propylamin
45	0,533
50	0,517
55	0,508
60	0,499
65	0,491
70	0,484
75	0,470
80	0,455
85	0,425
90	0,377
95	0,274
100	0,126

Ze shora uvedené tabulky II je zřejmé, že se pro vytváření amoniové soli thiokarbamové kyseliny ustavuje příznivý molární poměr karbonylsulfid : di-n-propylamin 1 : 2 při teplotě 60 až 65 °C.

Způsob podle vynálezu objasňují následující příklady praktického provedení, které však vynález nijak neomezuje.

Příklad 1

Reakce se provádí v zařízení podle obr. 1. Reaktory 1, 2, 3 a alkylační reaktory 4, 5 jsou provedeny jako nádoby o obsahu 500 ml vyhřívatelné, popřípadě chladitelné, dvouplášťové a vybavené účinným míchadlem. V horních částech nádob — baněk — jsou přepouštěcí potrubí k odvádění reakční směsi. Reaktory 1, 2, 3 a alkylační reaktor 4 jsou spojeny s následujícími reaktory potrubím napojeným na dno následujícího reaktoru. Surový produkt se v případě alkylačního reaktoru 5 odvádí přes chladič.

Reaktory obsahují vždy na dno zasahující potrubí pro přívod plynu. Reaktor 3 opouštějící plyny vstupují do reaktoru 2 trubicí pro zavádění plynu. Plynové potrubí reaktoru 2 je napojeno na trubku pro zavádění plynu do reaktoru 1. Výpustní potrubí pro plyn reaktoru 1 vede do okolního ovzduší. V reaktoru 1 je uspořádána dvojice platinových elektrod, spojených se zařízením pro měření elektrické vodivosti. Chladicím pláštěm reaktoru 1, 2 a alkylačního reaktoru 4 se vede voda. Reaktor 3 a alkylační reaktor 5 se pomocí termostatu udržují na konstantní teplotě. Alkylační prostředek a rozpouštědlo se zavádějí do reaktoru různým potrubím. Alkylační reaktor 5 opouštějící produkt se po ochlazení vede do sběrné nádoby. Získaný surový produkt se periodicky zpracovává.

Při reakci se do reaktoru 1 zavádí 404 g (4 moly/h) di-n-propylaminu a do reaktoru 3 plynný karbonylsulfid takovou rychlostí, že v reaktoru 1 měřená elektrická vodivost odpovídá 10 až 15 $\mu\text{S/cm}$. Tomuto oboru hodnot elektrické vodivosti odpovídá 25%

vytváření amoniové soli thiokarbamové kyseliny v reaktoru 1.

Nadbytek di-n-propylaminu v reaktoru 1 zajišťuje dokonalou absorpci karbonylsulfidu převáděného z reaktoru 2. Nadbytek karbonylsulfidu v reaktoru 2 umožňuje dokonalé zreagování di-n-propylaminu. Reakční teplo vytváření soli se rozděluje mezi reaktory 1, 2 obecně v soulase se stupněm konverze; 75 % reakčního tepla se uvolňuje v reaktoru 2 a 25 % reakčního tepla se uvolňuje v reaktoru 1. Reaktory 1, 2 se chladí a teplota se udržuje na 30 až 50 °C. Žádaný molární poměr mezi sekundárním aminem a karbonylsulfidem se řídí nastavením teploty v reaktoru 3.

V reaktoru 3 se neuvolňuje žádné významné reakční teplo, takže se teplota musí udržovat na 65 °C pomocí termostatu. Teplota 65 až 66 °C odpovídá molárnímu poměru karbonylsulfid : amin 0,49 : 1,00. Při této teplotě opouští reaktor 3 čistá amoniová sůl thiokarbamové kyseliny. V reaktoru 1 naměřená hodnota elektrické vodivosti odpovídá zavádění 116 g plynného karbonylsulfidu do reaktoru 3 za hodinu.

Z reaktoru 3 odváděná di-n-propylamoniová sůl thiokarbamové kyseliny se zavádí do alkylačního reaktoru 4 a přidává se do ní v reaktoru 4 2,1 molu/h (3,24 g/h) diethylsulfátu. Teplota v reaktoru 4 se v průběhu alkylace udržuje na 30 až 50 °C. Alkylace se ukončí v alkylačním reaktoru 5 zvýšením teploty na 80 °C. Alkylační reaktor 5 opouštějící surový produkt (842 g/h) se periodicky dále zpracovává.

V pračce 6 se 842 g surového produktu pere vodou v množství 500 ml při teplotě 60 °C. Spodní vodná fáze se oddělí od organické vrstvy, načež se do vodné fáze přidá hydroxid sodný a tak se regeneruje di-n-propylamin. Oddělená organická fáze se dvakrát promyje vždy 500 ml vody, za tlaku 0,01 MPa se zahřeje na 120 °C a snadno těkavé složky se oddělí. Ze surového produktu získaného za každou hodinu se po čištění získá 362 g S-ethyl-N,N-di-n-propylthiokarbamátu o čistotě 98,2 %. Výtěžek ve vztahu na karbonylsulfid do reakce zavedený je 97,28 %.

Příklad 2

Do reaktoru 1 podle obr. 1 se zavádí 404 g/h (4 moly/h) di-n-propylaminu a do reaktoru 3 116 g/h plynného karbonylsulfidu. Alkylace se v alkylačním reaktoru 4 provádí se směsí 260 g/h n-propylbromidu a 500 g/h xyleny. Teplota se v reaktoru 3 udržuje na 64 °C.

Reakční teplota při alkylaci 40 až 50 °C se udržuje chlazením. Alkylace se v reaktoru 5 ukončí při teplotě 80 °C. Získaný surový produkt (1 280 g/h) se promyje třikrát vždy 500 ml vody, organická fáze se oddělí a za tlaku 0,01 MPa se zbaví xyleny frak-

cionovanou destilací. Získá se 377,5 g S-n-propyl-N,N-di-n-propylthiokarbamátu za hodinu o čistotě 97,3 %. Výtěžek je 93,5 procenta, vztaženo na amin zavedený do reakce.

Příklad 3

Do reaktoru se zavede směs 254 g N-ethylcyklohexylaminu a 202 g diethylaminu a do reaktoru 3 se zavede 116 g karbonylsulfidového plynu. V reaktoru 1 se udržuje koncentrace směsi sestávající z amoniové soli thiokarbamové kyseliny a aminu na základě měření elektrické vodivosti na 25 až 30 molů %.

Teplota v reaktoru 1, 2 se udržuje chlazením na 40 až 50 °C. Teplota se v reaktoru 3 udržuje na 62 °C. Amoniová sůl thiokarbamové kyseliny se v reaktoru 4 alkyluje 324 g/h diethylsulfátu při teplotě 40 až 50 °C, načež se alkylační reakce v reaktoru 5 ukončí při teplotě 80 °C. Reakční směs se dále zpracovává způsobem popsaným v příkladu 1. Získá se 394,2 g/h S-ethyl-N-ethyl-N-cyklohexylthiokarbamátu o čistotě 96,8 procenta. Výtěžek je 91,8 % se zřetelem na amin zavedený do reakce.

Příklad 4

Reakce se provádí v zařízení podle obr. 1. Reaktory 1, 2, 3 a alkylační reaktory 4, 5

mají užitečný objem 500 litrů a zařízení je doplněno pračkou 6, odlučovačem 7, vakuovou destilační jednotkou 8 a jednotkou k regeneraci a k odvodnění aminu.

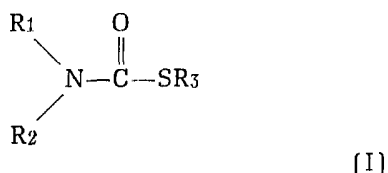
Do reaktoru 1 se čerpadlem zavádí 101 kg/h čerstvého di-n-propylaminu a 106 kg/h bezvodého regenerovaného di-n-propylaminu (obsah aminu 95 %). Do reaktoru 3 se zavádí 58 kg/h plynného karbonylsulfidu. Elektrická vodivost se udržuje 5 až 30 μ S a teplota v reaktoru 3 se nastavuje na 65° Celsia. Odváděný meziprodukt se v alkylačním reaktoru 4 při teplotě 30 až 50 °C alkyluje 162 kg/h diethylsulfátu. Alkylace se pak ukončí a dokonale proběhne v alkylačním reaktoru 5 při teplotě 80 °C.

Alkylační reaktor 5 opouštějící surový produkt se pere 250 l/h vody a organické a vodné fáze se od sebe kontinuálně oddělují. Do organické fáze se přidává 120 kg/h hmotnostně 40% roztok hydroxidu sodného, čímž se uvolňuje pro vytváření soli použitý di-n-propylamin. Organická fáze se oddělí. Obsah vody regenerovaného aminu se kontinuálně odstraňuje azeotropickou destilací.

Po proprání vodou se surový produkt za tlaku 0,012 MPa frakcionuje v kontinuální destilační koloně při teplotě 120 °C. Z jednotky se získá 180 kg/h S-ethyl-N,N-di-n-propylthiokarbamátu o stupni čistoty 96 až 97 %. Výtěžek je 95 až 96 %, vztaženo na karbonylsulfid do reakce zavedený.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuální výroby herbicidně účinných esterů thiokarbamové kyseliny obecného vzorce I

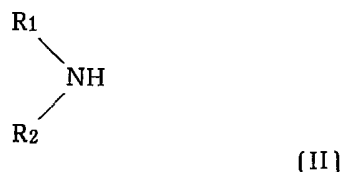


kde znamená

R₁ ethylovou nebo n-propylovou skupinu,

R₂ n-propylovou nebo cyklohexylovou skupinu a

R₃ ethylovou nebo n-propylovou skupinu, reakcí sekundárního aminu obecného vzorce II



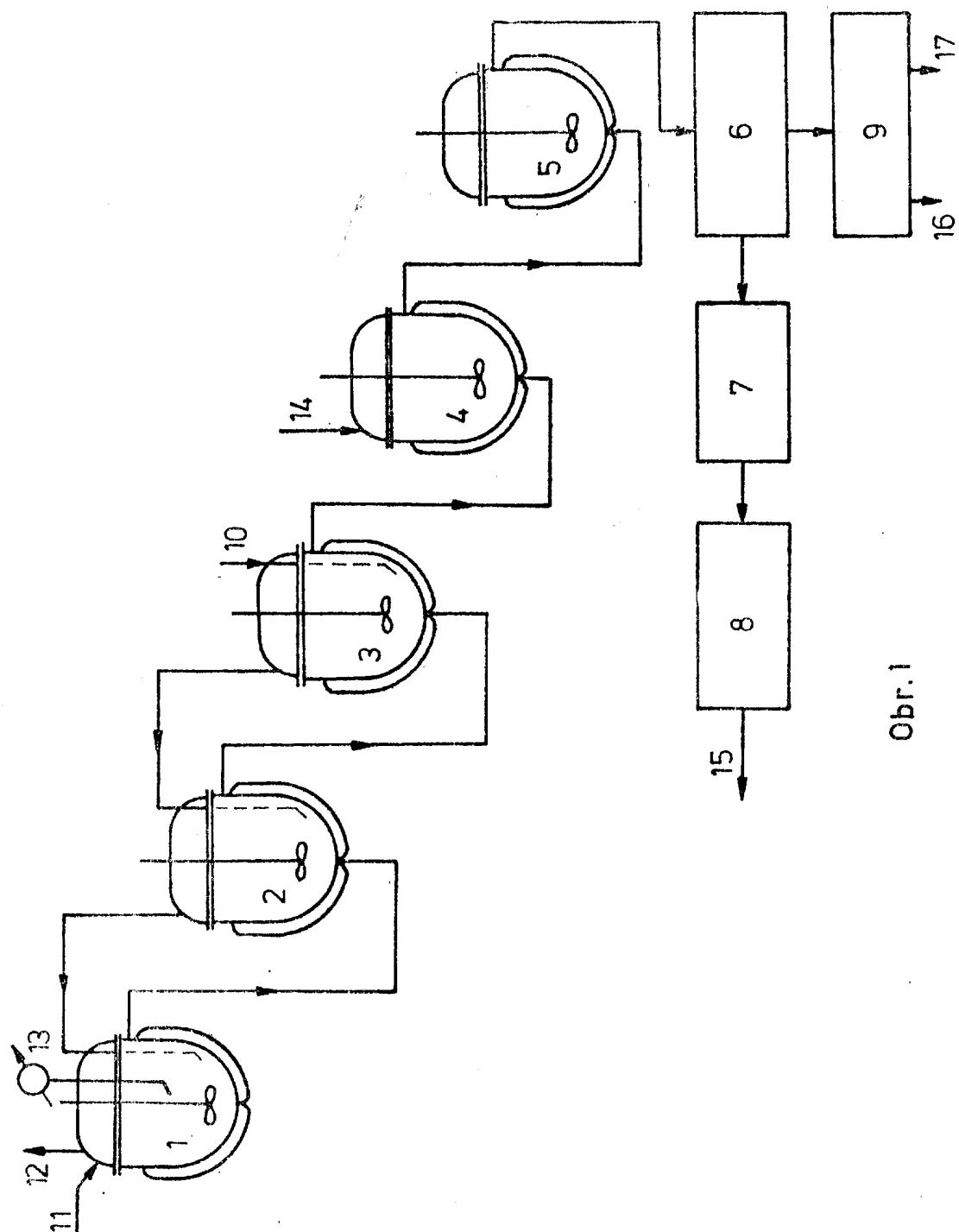
kde R₁ a R₂ mají shora uvedený význam,

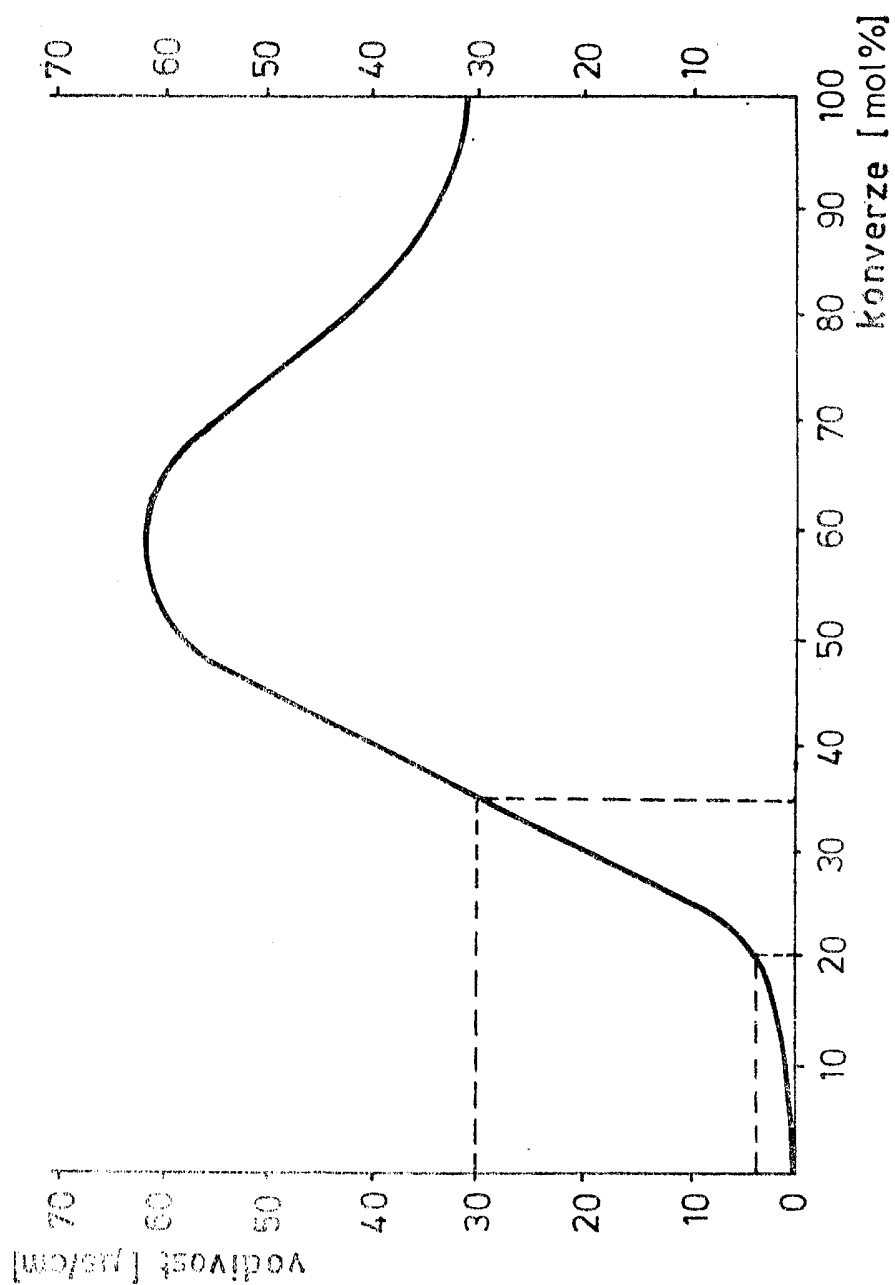
s karbonylsulfidem při teplotě 25 až 65 °C a alkylací vzniklé dialkylamoniové soli N,N-dialkylthiokarbamové kyseliny vyznačený tím, že první reakce probíhá protiproudě ve třech promíchávaných reakčních zónách, přičemž se při uvedení sekundárního aminu do prvních dvou reakčních zón udržuje teplota 30 až 50 °C a při uvedení karbonylsulfidu do třetí reakční zóny se udržuje teplota 60 až 65 °C, takto získaná a výchozích látek prostá amoniová sůl thiokarbamové kyseliny se kontinuálně odvádí při teplotě 60 až 65 °C a pak se alkyluje známým způsobem dialkylsulfátem, v němž alkyly jsou rovny významům R₃, nebo alkylhalogenidem obecného vzorce III



kde R₃ má shora uvedený význam a X znamená atom halogenu, alkylací získaný ester thiokarbamové kyseliny se oddělí praním vodou a zbaví se vody frakční destilací.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá karbonylsulfidu obsahujícího nejvýše objemově 0,5 % sirouhlíku.





[mol %]	0.0	6.4	13.36	20.9	29.1	36.15	48.0	59.0	71.1	84.7	100
[$\mu\text{S/cm}$]	0.06	0.15	1.2	5.5	17.5	35.6	54	62	54	37.5	31.8

Obr.2