



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196173

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 161/04

/22/ Přihlášeno 18 04 78
/21/ /PV 2491-78/

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

(75)
Autor vynálezu

JEŽEK KAREL dr. CSc., PRAHA, ČERNÝ MIROSLAV ing., NERATOVICE, BEHNER
FRANTIŠEK ing., MĚLNÍK, DLASK JAN, NERATOVICE, VOTAVA VLADIMÍR ing., PRAHA,
ZAJÍC RUDOLF ing., NERATOVICE, MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., KUBELKA
VLADISLAV dr. CSc. a TRDLÍČKA VÁCLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby allylthiokyanátu

1

Vynález se týká způsobu výroby allylthiokyanátu z allylchloridu a anorganického thiokyanátu, například draselného nebo sodného, který se používá v nejrozličnějších oblastech chemie jako základní surovina pro další syntézy a dále k aplikaci v zemědělství, průdním hospodářství, potravinářství a podobně.

Dosud známý způsob přípravy organických isothiokyanátů spočívá na reakci mezi alkylhalogenidem a anorganickým thiokyanátem, například sodným, draselným nebo stříbrným, v prostředí nízkovroucích kyselin, nízkých ketonů, esterů mastných kyselin, například kyseliny mravenčí nebo octové.

Z průmyslového hlediska jeví se nejvýhodnějším způsobem přípravy reakce mezi alkylhalogenidem a thiokyanátem sodným nebo draselným. Při této reakci vzniká příslušný alkylthiokyanát, který je v rovnovážném stavu za daných teplotních podmínek s alkylisothiokyanátem, který se tvoří přesmykem z thiokyanátu. Pro směsi obsahující vysoké procento isothiokyanátu je nutno reakční produkt zahřívát na teplotu kolem 100 °C a vyšší. U mnohých derivátů se této podmínky docílí již při samotné destilaci surového reakčního produktu.

Jak již bylo výše uvedeno, je známo provádět reakci mezi alkylchloridem a anorganickým thiokyanátem v prostředí ethylalkoholu nebo esteru. Je známa rovněž příprava z uvedených surovin v prostředí acetonu a vodném prostředí.

Důvodem pro použití organických rozpouštědel jako reakčního prostředí pro syntézu isothiokyanátu jsou obavy z hydrolýzy alkyl-

chloridu na příslušný alkohol a špatného styku kapalných fází v tom případě, že by reakčním prostředím byla voda.

Stávající technologické uspořádání pracujících ve většině případů při průmyslové výrobě s rozpouštědly nese s sebou tu hlavní nevýhodu, že vyloučený reakční chlorid, převážně sodný nebo draselný, je znečištěn sorbovaným isothiokyanátem a použitým rozpouštědlem, což z něho činí velmi obtížný průmyslový odpad, pro nějž se v případě velkokapacitní výroby doposud nenalezlo vhodné použití. Je to způsobeno především tím, že isothiokyanáty nepříjemně páchnou, chloridy jsou rozpustné a nelze je proto skladovat a stržený nezreagovaný thiokyanát barví potom při styku s ionty trojnocného železa veškeré kontaminované předměty nebo prostředí intenzivně červeně.

Další postup, který odstraňuje nedostatky reakce prováděné v organických rozpouštědlech, je reakce mezi allylchloridem a thiokyanátem ve vodném prostředí. Dalšího zlepšení se dosáhne, jestliže se namísto čistě vedného roztoku použije nasycený roztok chloridu stejného kationtu, jako má používaný anorganický thiokyanát.

Zabraňuje se tím možnosti hydrolýzy vzniklého produktu allylthiokyanátu na allylalkohol a zvětšuje se i výtěžek reakce. Vydělená sůl z reakčního prostředí již neobsahuje velké množství anorganického thiokyanátu a zvláště neobsahuje organické rozpouštědlo, které nepříjemným způsobem vadilo dalšímu zpracování, resp. využití odpadní soli.

Nevýhodou tohoto známého postupu je nut-

2

nost provádět reakci mezi allylchloridem a vodným roztokem anorganického thiokyanátu při poměrně nízké teplotě. Reakční zařízení musí být přitom opatřeno poměrně účinným chladicím systémem. Reakce probíhající při nízké teplotě nutně prodlužuje její dobu, což brání dosažení vyšší konverze a zvyšují se tak výrobní náklady na tunu vyrobeného surového allylisothiokyanátu.

Uvedené nedostatky známého stavu odstraňuje způsob výroby allylisothiokyanátu z allylchloridu a anorganického thiokyanátu, například draselného nebo sodného, ve vodném prostředí, jehož podstata spočívá v tom, že se obě složky spolu podrobí reakci za teplot 100 až 150 °C v molárním poměru thiokyanát : allylchlorid 1:1,15 až 1,5, s výhodou 1:1,15, ve dvou stupních, při níž se v prvním stupni působí veškerým allylchloridem na vodný roztok anorganického chloridu, vzniklého reakcí allylchloridu a anorganického thioisokyanátu z druhého stupně a obsahující 2 až 10 % zbytkového anorganického thiokyanátu.

Po proběhnutí reakce mezi zbytkovým anorganickým thiokyanátem a allylchloridem se vodná fáze zbavená anorganického thiokyanátu odtáhne a na organickou fázi, obsahující allylchlorid a allylisothiokyanát, vzniklou v prvním stupni, se působí ve druhém stupni vodným roztokem anorganického thiokyanátu, načež se ze surové reakční směsi obsahující allylisothiokyanát a zbytkový allylchlorid destilačně vydělí allylisothiokyanát.

Předností tohoto postupu je, že reakce probíhá v uzavřené aparatuře v homogenních kapalných fázích, protože heterogenní prostředí způsobuje potíže při míchání reakčního prostředí, filtraci a oddělování fáz.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je podstatné, asi desetinásobné zkrácení reakční doby alkylace ve vodném prostředí, způsobené jednak zvýšenou teplotou v jednotlivých reakčních stupních a jednak tím, že reakce probíhá v kapalně fázi vždy za přebytku jedné z reagujících složek.

Způsob podle vynálezu lze uskutečnit diskontinuálně ve vsádkových reaktorech nebo nepřetržitým postupem.

Způsob podle vynálezu je blíže vysvětlen na dále uvedených příkladech jeho provedení.

Příklad 1

Do smaltovaného reakčního kotlíku s duplikátorem, opatřeného propelerovým míchadlem bylo předloženo 15,0 kg solanky obsahující 18,2 % hmot. NaCl a 6,8 % hmot. thiokyanátu sodného, resp. anorganické fáze z předchozího reakčního stupně. Dále bylo přidáno 3,2 kg allylchloridu, reakční kotlík byl uzavřen a za míchání ohřát během 10 minut na teplotu 105 °C. Tlak par reakčního prostředí dostoupil 0,56 MPa a po dalších 20 minutách byla reakce ukončena při teplotě 106 °C a tlaku 0,53 MPa. Po oddělení kapalných fází reakční směsi se vypustila anor-

ganická fáze, tj. vodný roztok soli obsahující 23,5 % hmot. NaCl vedle 0,016 % NaSCN. Ke zbylé organické fázi reakčního prostředí prvního stupně alkylace se připustilo 16,9 kg 30,5 % roztoku thiokyanátu sodného a po uzavření reaktoru se za míchání jeho obsah během 10 minut zahřál na 112 °C. Tlak dostoupil 0,33 MPa a v průběhu reakce, která trvala rovněž 20 minut, se při teplotě 108 °C tlak snížil na 0,185 MPa. Po oddělení kapalných fází reakční směsi se získala solanka, obsahující 6,5 % hmot. NaSCN, která se zpracovala v další výrobní operaci, a organická fáze, resp. surový produkt, jehož rektifikací se získalo 6,30 kg produktu, vedle 0,15 kg předních těkavých políků.

Výtěžek produktu činil 99,5 %, počítáno na nasazený NaSCN a 93 % na použitý allylchlorid.

Příklad 2

Týkal se stejného způsobu výroby, avšak byl prováděn nepřetržitým způsobem. Použité zařízení se skládalo z kaskády tří míchaných reaktorů s přepady pro první stupeň alkylace, děličky reakční směsi z prvního stupně, kaskády dvou míchaných reaktorů pro druhý stupeň alkylace a děličky druhého stupně. Do prvního reaktoru reakční kaskády prvního stupně se dávkovalo 840 hmot. dílů za hodinu allylchloridu a veškerá solanka odcházela z kontinuální děličky druhého stupně, obsahující v průměru 7,5 dílů hmot. nezreagovaného thiokyanátu sodného. Reaktory pracovaly při konstantním tlaku 0,58 MPa a při teplotách 105 až 115 °C. V děličce se kontinuálně oddělovala kapalná fáze reakční směsi, přičemž spodní anorganická fáze obsahovala v průměru 25 % hmot. NaCl a méně než 0,02 % hmot. NaSCN se odvádělo z výrobního procesu a horní organická fáze se dávkovala spolu s 30 % roztokem thiokyanátu sodného do prvního reaktoru druhého stupně. Ve druhém stupni reakční kaskády se pohyboval tlak kolem 0,25 MPa a teploty 110 až 120 °C. Dávkované množství roztoku thiokyanátu sodného činilo v průměru 2 730 hmot. dílů/h. Po oddělení reakční směsi z druhého stupně se získalo kromě anorganické fáze, která se vrací do prvního stupně, 1 030 dílů hmot. organické fáze, tj. surového produktu, jehož rektifikací se obdrželo 1 000 dílů hmot. 99 % produktu, vedle cca 26 dílů hmot. předních těkavých frakcí. V průměru se tudíž dosáhlo 99,1 % výtěžku, počítáno na NaSCN a 92,5 % výtěžku, vztaženo na allylchlorid v nástřiku.

Příklad 3

Byl proveden stejný postup jako v příkladu 1. Avšak s použitím thiokyanátu draselného místo sodného bylo dosaženo vyšších výtěžků, v průměru 99,5 %, počítáno na thiokyanát a 95 %, počítáno na allylchlorid.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby allylisothiokyanátu z allylchloridu a anorganického thiokyanátu, například draselného nebo sodného, ve vodném prostředí, vyznačený tím, že se obě složky spolu podrobí reakci za teplot 100 až 150 °C v molárním poměru thiokyanát : allylchlorid 1:1,15 až 1,5, s výhodou 1:1,15, ve dvou stupních, při níž se v prvním stupni působí veškerým allylchloridem na vodný roztok anorganického chloridu vzniklého reakcí allylchloridu a anorganického thioisokyanátu z druhého stupně

a obsahující 2 až 10 % zbytkového anorganického thiokyanátu, po proběhnutí reakce mezi zbytkovým anorganickým thiokyanátem a allylchloridem se vodná fáze zbavená anorganického thiokyanátu odtáhne a na organickou fázi obsahující allylchlorid a allylisothiokyanát, vzniklou v prvním stupni, se působí ve druhém stupni vodným roztokem anorganického thiokyanátu, načež se ze surové reakční směsi obsahující allylisothiokyanát a zbytkový allylchlorid destilačně vydělí allylisothiokyanát.