

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C01C 3/14

(45) 공고일자 1991년07월15일
(11) 공고번호 91-004856

(21) 출원번호	특1984-0001219	(65) 공개번호	특1984-0008142
(22) 출원일자	1984년03월10일	(43) 공개일자	1984년12월13일
(30) 우선권주장	474,216 1983년03월10일 미국(US)		
(71) 출원인	에프 엔 씨 코퍼레이션 차리씨. 펠로우 미합중국 팬실바니아 19103 필라델피아 마켓 스트리트 2000		

(72) 발명자 월리엄 비. 닷지
미합중국 뉴저지 08540 프린스톤 브루크 드라이브 체리 2
마크 할폰
미합중국 뉴저지 08512 크렌부리 파인하스스트 드라이브 32
(74) 대리인 이병호

심사관 : 김동수 (책자공보 제2368호)

(54) 알카리금속 시아네이트의 제조방법

요약

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

알카리금속 시아네이트의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 화학공정 분야에서 특히 요소와 알카리금속 카보네이트로부터 알카리금속 시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

알카리금속 시아네이트는 통상적으로 상용하는 알카리금속 카보네이트와 요소 혼합물을 흔히 고온에서 가열하여 제조되어 왔다[참조 ; 미합중국 특허 제 1,915,425호와 제 2,770,525호]. 만일 온도가 반응물을 용해시키기에 충분할 정도로 높다면(약 500°C), 시아네이트 생성물이 분해되어 바람직하지 못한 시아네이트가 생성된다. 낮은 온도에서는 혼합물을 불균일하며 반응이 불완전해진다. 어느 경우이던, 시아네이트는 다음 사용전에 회수하여 분해와 정제를 해야 한다.

알카리금속 카보네이트를 용매중에서 요소와 반응시키는것 또한 공지되어 있다. 미합중국 특허 제 3,167,387호는 카보네이트와 요소를 모두 용해하는 용매, 특히, 균일한 반응 혼합물을 제공하는, 고극성 살포사이드와 살포류의 사용을 교시하고 있다. 그러나, 그 방법에서는 보통 과량의 요소를 사용하여 생성물인 알카리금속 시아네이트가 결정화된 후에 용액중에 잔류하게 된다.

시아네이트와 디알킬설페이트를 예를들면, 일본국 특허 제 72-37,615호에서 기술된 바와 같이 반응 시켜 알킬이소시아네이트를 제조하기 위해 흔히 상기의 시아네이트를 이용하는 것이 바람직하다. 디알킬설페이트를 미합중국 특허 제 3,167,387호에 제조된 반응 혼합물에 직접 첨가하는 것은, 반응 혼합물중에 함유된 오염된 요소 그 자체가 알킬이소시아네이트와 반응하므로 바람직하지 않다. 따라서 디알킬설페이트와 반응시키기전에 미합중국 특허 제 3,167,387호에 따라 제조된 시아네이트를 회수하고 정제하는것이 필요하다. 이것은 시간소모와 경비가 드는 여분의 절차이다.

본 발명은, 알카리금속 카보네이트는 용해시키지 않고 요소만을 선택적으로 용해시키는 용매중에서 요소와 알카리금속 카보네이트의 불균일한 반응 혼합물을 가열하여 알카리금속 시아네이트를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명의 장점은 알카리금속 카보네이트와 요소를 반응시켜 회수 또는 정제시키지 않고 동일 반응 계내에서 디알킬설페이트와 반응시켜 알킬이소시아네이트를 제조하기에 적합한 상태의 알카리금속 시아네이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

일반적으로, 화학적으로 불활성이 있고 눈에 띌정도로 알카리금속 카보네이트를 용해시키지는 않으나 요소를 용해시키는 용매라면 어떤것이나 적합하다. 그런 용도의 용매로서는 1,2-디클로로벤젠, 벤조 니트릴 2-페닐부탄 및 메시틸렌이 포함된다. 반응은 바람직하게는 130°C 내지 180°C의 온도범위에서 수행되므로 이 범위내, 바람직하게는 150°C 이상의 비점을 갖는 용매가 바람직하다. 상술한 용매중에서, 특히 알카리금속 시아네이트 생성물을 디알킬설페이트와 추가로 반응시키는 경우 1,2-디클로 벤젠이 바람직하다.

반응물의 상대량은 다음의 화학 반응식으로 결정된다.



상기식에서 M는 알카리금속, 예를들면 리튬, 나트륨, 칼륨 및 루비듐이고, 그중에서도 나트륨이 바람직하다. 화학량론에 근거하여, 알카리금속 카보네이트 1당량에 대해 요소 2당량이 사용된다. 본 발명의 공정에 있어서, 만일 어느 반응물이 과잉일때, 알카리금속 카보네이트를 약 20% 이하의 화학량론적 과량으로 사용하는 것이 바람직하다.

알카리금속 시아네이트의 제조는 가열 시작전에 반응물인 요소와 알카리금속 카보네이트를 용매와 함께 반응기에 가함으로써 바람직하게 수행될 수 있고 이로 인해 일반적으로 좋은 수율을 얻을 수 있다. 다음에 불균일한 혼합물을 통상 가스상의 부산물 발생이 중지될때까지 환류가열한다. 냉각후, 여과하여 나트륨 시아네이트 결정체를 회수할 수 있다.

다른 방법으로는, 냉각된 불균일한 반응 혼합물을 일본국 특허 제 72-37615호에 기술된 방법에 따라 디메틸설페이트와 같은 디알킬설페이트와 직접 반응시켜 상응하는 알킬이소시아네이트, 예를들면 메틸 이소시아네이트를 제조할 수 있다. 메틸 이소시아네이트는 많은 용도가 있는데, 예를들면 살충제인 카보푸란 제조에 사용된다.

다음 실시예를 참조함으로써 본 발명을 더 잘 이해할 것이다.

[실시예 1]

1,2-디클로로벤젠(300g)중의 요소(60g, 1.0A몰)와 탄산나트륨(63g, 0.60몰)의 교반된 혼합물을 1시간간동안 환류가열한다. 반응물이 가열되는 동안 발생하는 수증기, 암모니아 및 이산화탄소를 대기로 배출시킨다. 177°C의 환류온도를 2.6시간동안 유지한 후 가열을 중지하여 반응 혼합물이 실온이 될 때까지 냉각시킨다. 냉혼합물을 여과시키고 감압하에 60°C에서 약 2시간동안 건조시켜 나트륨 시아네이트(74.51g, 수율 87.5%)를 수득한다.

[실시예 2]

1,2-디클로로벤젠(300g)중의 요소(60g, 0.1몰)와 탄산나트륨(63g, 0.06몰)의 교반된 혼합물을 1시간동안 환류가열한다. 반응물이 가열되는 동안 발생하는 수증기, 암모니아와 이산화탄소를 대기로 배출시킨다. 환류를 약 2시간동안 더 유지하고 난 다음, 반응 혼합물로부터 약 30 ml의 용매를 증류시켜 잔여의 물을 제거한다. 디메틸설페이트(117g, 0.928몰)를 환류 혼합물에 1시간에 걸쳐 적가한다. 메틸 이소시아네이트를 (비점 40°C)를 제조된 바와 같이 분별증류시켜 수집한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

요소와 알카리금속 카보네이트를, 알카리금속 카보네이트는 용해시키지 않고 요소만을 선택적으로 용해시키는 용매중에서 가열함을 특징으로 하는 알카리금속 시아네이트의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 용매가 1,2-디클로로벤젠, 벤조니트릴, 2-페닐부탄 및 메시틸렌으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 용매가 1,2-디클로로벤젠임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 알카리금속이 나트륨임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 130°C 내지 180°C의 온도범위내에서 가열함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 알카리금속 카보네이트가 화학량론적 과량임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 알카리금속 시아네이트를 동일 반응계내에서 디알킬설페이트와 추가로 반응시켜 상응하는 알킬이소시아네이트를 제조함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 디알킬설페이트가 디메틸설페이트이고 생성물이 메틸 이소시아네이트임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

요소와 화학량론적 과량의 탄산나트륨을 1,2-디클로로벤젠 중에서 130°C 내지 180°C 온도범위에서 가열함으로써 나트륨 시아네이트를 제조하는 방법.

청구항 10

요소와 화학량론적 과량의 탄산나트륨을 1,2-디클로로벤젠 중에서 130°C 내지 180°C 온도범위에서 가열하여 나트륨 시아네이트를 제조한 후, 생성된 나트륨 시아네이트를 디메틸설페이트와 동일 반응 계내에서 반응시킴으로써 메틸 이소시아네이트를 제조하는 방법.