



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

237725

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 155/06

(22) Prihlášené 13 06 83
(21) PV 4248-83

(40) Zverejnené 14 12 84

(45) Vydané 15 04 87

(75)
Autor vynálezu

TEREN JÁN ing., LÚČANSKÝ DUŠAN ing. CSc., KUBALA VOJTECH ing.,
HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy roztokov solí alkylénbisditiokarbamidových
kyselín a zariadenie na vykonávanie tohoto spôsobu

Vynález sa týka spôsobu prípravy roztokov solí alkylénbisditiokarbamidových kyselín reakciou sírouhlíka, alkándiamínov s 2 až 6 atomami uhlíka a amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalického zeminy pri teplote 20 až 60 °C a pri pH 7,5 až 13,0. Alkándiamín, sírouhlík a/alebo ich zmes a amoniak a/alebo hydroxid alkalického kovu a/alebo hydroxid kovu alkalického zeminy sa kontinuálne dávkujú do cirkulujúceho reakčného prostredia, ktoré je tvorené zmesou produktu, medziproduktov a reakčných zložiek. Hmotnostný prietok cirkulujúcej reakčnej zmesi je 50 až 3 000 násobkom hmotnostnej rýchlosti dávkovania sírouhlíka.

Roztoky solí uvedených kyselín sa môžu pripraviť na zariadení, ktoré pozostáva zo zásobníka reakčnej zmesi, cirkulačného čerpadla, výmeníka tepla, prívodu alkándiamínu, prívodu sírouhlíka, prívodu amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalického zeminy, odvodu surového produktu a prípadne statického miešača.

Vynález sa týka spôsobu prípravy roztokov solí alkylénbisditiokarbamidových kyselín a zariadenia na vykonávanie tohto spôsobu.

Vodorozpustné soli substituovaných ditiokarbamidových kyselín patria medzi významné medziprodukty a produkty chemického priemyslu. Na ich báze je založená výroba viacerých agrochemikálií - fungicídov, pôdnych dezinficiantov, moridiel semien a inhibítorov nitrifikácie; priemyselných fungicídov; gumárenských chemikálií; liečiv; inhibítorov mikrobiálnej korózie kovov; chemických analytických reagentov a podobne.

Vodorozpustné soli substituovaných ditiokarbamidových kyselín sa obvykle pripravujú reakciou sírouhlíka s alkándiamínmi alebo dialkánami v alkalickom prostredí.

Klasické postupy na prípravu vodorozpustných solí alkylénbisditiokarbamidových kyselín sa zakladali na reakcii sírouhlíka s alkándiamínmi v silne alkalickom prostredí. V zmysle postupov tohto druhu sa napríklad dvojsodná soľ etánbisditiokarbamidovej kyseliny pripravovala tak, že sírouhlík sa za miešania pridával k zmesi 1,2-etándiamínu a vodného roztoku NaOH.

Procesy tohto druhu sa zvyknú označovať ako "silno alkalické" a sú chránené celým radom patentov a autorských osvedčení, z ktorých možno uviesť napríklad tieto: USA patenty č. 2 317 765 a 2 504 404, čs. AO č. 197 196.

Ako uvádzajú USA patent č. 2 693 485, francúzsky patent č. 1 158 574, NSR patent č. 1 081 446 a Zavizion a spol. (Chim. Prom. 3, s. 174 až 175 (1972)) vodorozpustné soli bisditiokarbamidových kyselín pripravované týmito "silno alkalickými" postupmi sa obvykle vyznačujú nízkou čistotou - obsahujú viaceré vedľajšie produkty znečisťujúce hlavný produkt, výťažky želaného produktu sú nízke, vodné roztoky alkalických solí sú pomerne málo stabilné, tuhé kryštalické produkty izolované z reakčnej zmesi po jej ochladení sa len ťažko rozpúšťajú vo vode, roztoky obyčajne silno zapáchajú od uvoľňujúceho sa sírovodíka a obsahujú tiež tiouhličitaný.

V USA patente č. 2 693 485 sa tiež uvádza, že fungicídy pripravené týmto spôsobom majú sklon k fytotoxicite, čo znižuje ich agrochemickú hodnotu.

Novší a značne zdokonalený proces prípravy vodorozpustných, najmä sodných solí alkylénbisditiokarbamidových kyselín je chránený USA patentom č. 2 609 389. Tento spôsob prípravy je opakom dovtedy rozšíreného tzv. "silno alkalického" postupu. Podľa neho príslušný alkándiamín (napr. 1,2-etándiamín) reaguje najprv so sírouhlíkom za vzniku medziproduktu, ktorý sa nechá v ďalšom stupni reagovať s príslušným roztokom hydroxidu.

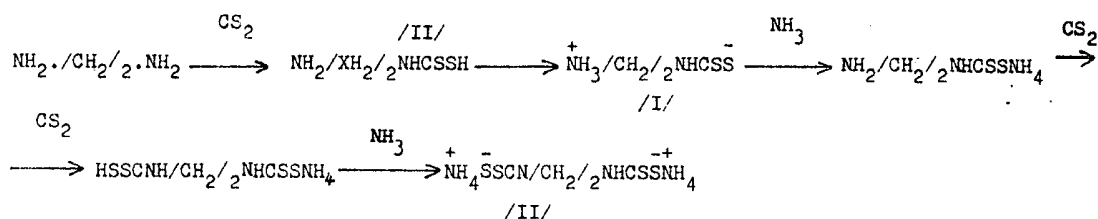
Aj keď tento proces predstavuje isté zlepšenie, hlavne pokiaľ ide o tvorbu nežiadúcich medziproduktov, stabilitu a fytotoxicitu, ani jeho využitie dostatočne nezamedzuje tvorbu vedľajších produktov, na prítomnosť ktorých možno vo vodných roztokoch alkylénbisditiokarbamidových kyselín usudzovať na základe tmavooranžového sfarbenia roztoku a tiež preto, že roztoky (hlavne sodných a draselných solí) obvykle pomerne silno zapáchajú po sírovodíku.

Vplyv základných reakčných podmienok na výťažnosť a čistotu diamónnej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny pripravovanej podľa USA patentu 2 609 389 bol podrobne študovaný Zavizionom a spolupracovníkmi (Chim. Prom. 1972 /3/, s. 174 až 175).

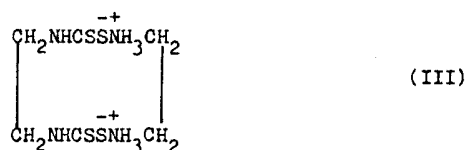
V záujme potlačenej tvorby neželateľných vedľajších produktov navrhol Gobell (USA patent č. 2 693 485) postupovať pri príprave požadovanej vodorozpustnej kovovej soli alkylénbisditiokarbamidovej kyseliny šaržovým postupom tak, aby sa pH reakčnej zmesi udržiavalo v rozmedzí 8,5 až 11,0 s výhodou v rozmedzí 9,0 až 10,5. Ako uvádza autor, vodné roztoky dvojsodnej soli kyseliny 1,2-etánbisditiokarbamidovej, pripravené týmto spôsobom obsahujú len veľmi malé množstvo neželateľných - znečisťujúcich prímiesí, sú svetlej farby a len veľmi

slabo alebo vôbec nezapáchajú po sírovodíku. Sírovodík sa rovnako neuvolňuje z reakčnej zmesi ani počas reakcie.

Reakčný mechanizmus vzniku alkylénbisditiokarbamidových kyselín, resp. ich solí nie je doposiaľ úplne známy. Zavizion a spolupracovníci predkladajú pri príprave diamónnej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny tento reakčný mechanizmus:

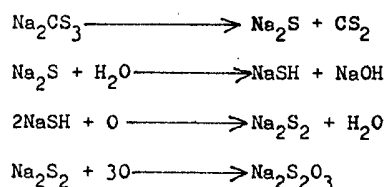


Obdobným postupom vysvetľuje vznik 1,2-etánbisditiokarbamidanu amónneho Holan a Hinde (Austrálsky patent č. 237 152). V zhode s uvedenou reakčnou schémou možno predpokladať, že v neutrálnom prostredí druhá amínoskupina 1,2-etándiamínu (etyléndiamínu) nereaguje so sírouhlíkom (Jakubovič A. Ja. - Klimova V. A.: Ž. Obšč. Chim. 1939, 9, s. 1 777). Thorn a Ludvig (The Dithiocarbamide and Relatide Compounds. Amsterdam - New York, 1962) uvádzajú, že medziprodukt - beta-amínoetylénditiokarbamidová kyselina (I) za týchto podmienok vytvára etyléndiamínovú vnútornú soľ tohto typu (III):



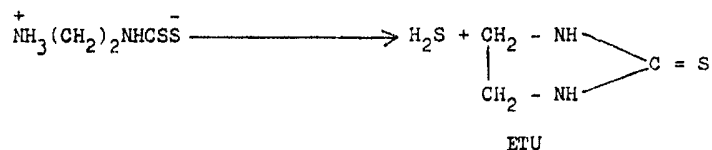
v závislosti od reakčných podmienok môžu v sledovanom systéme popri žiadúcej reakcii prebiehať tiež niektoré ďalšie reakcie. Tak napríklad pôsobením hydroxidu amónneho na sírouhlík vznikajú červené roztoky, z ktorých ako uvádza odborná literatúra, možno izolovať oranžové a žlté kryštálky tiouhličitanov - $\text{NH}_4/2\text{CS}_3$ a $\text{NH}_4/2\text{CS}_4$ (Cotton, F. A. - Wilkinson, G.: Anorganická chemie, Praha, Academia 1973, s. 316). Tiouhličitan v zásaditom prostredí sa podľa Wertheima, Gattowa a Hahnkamma (J. Am. Chem. Soc. 1926, 48, s. 826; Z. anorg. allgem. Chem. 1969, 364, s. 161; ibid. 1969, 365, s. 70) rozkladajú na siřníky a rodanidy.

Tiouhličitan sa rozkladajú tiež pôsobením vzdušného kyslíka, čo možno schématicky znázorniť takto:

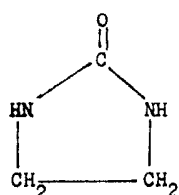


Tvorba tiouhličitanov je podporovaná teplotou a pôsobením voľnej alkálie (aj v prípade miestneho prealkalizovania).

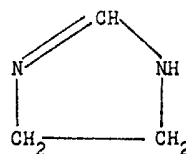
Zlúčenina (I) môže byť zdrojom rozmanitých vedľajších produktov. Napríklad Zavizion a spolupracovníci (Chim. Prom. 1972, 3, s. 174 až 175) a tiež Schroeder (Chem. Rev. 1955, 55, s. 181) uvádzajú, že produktom jeho rozkladu je etyléntiomočovina (ETU) a sirovodík:



Oxidáciou ETU môže potom v systéme ďalej vzniknúť 2-imidazolidonetylénmočovina, 2-imidazolín (4,5-dihydroimidazol):



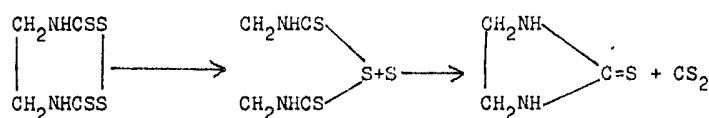
2-imidazolidon



2-imidazolín

(Marshal, W. D. - Singh, J.: J. Agric. Food Chem. 1977, 25, 1 316 až 1 320; Newsome, W. H.: Ethylénbisdithiocarbamates and Their Degradation Products. Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. XI, Academic Press, Inc. 1980, s, 197).

Aj samotné alkylénbisditiokarbamidany sú pomerne málo stabilné (Thorn, G. D. - Ludwig, R. A.: Can. J. Chem. 1954, 32, s. 872 až 879; Ludwig, R. A. - Thorn G. D. - Unwin, C. H.: Can. J. Bot. 1955, 33 s. 42 až 59; Czegledi-Janko, G.: J. Chromatogr. 1967, 31, s. 89 až 95). Zavizion a spolupracovníci (Chim. Prom. 1972, 3, s. 174 až 175) uvádzajú, že pri oxidácii dvojamonnej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny môžu vznikať tieto produkty:

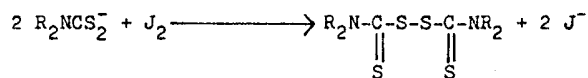


1,2-etánbisti-
uramdisulfid
(etylénbisti-
uramdisulfid)

1,2-etántiuram-
monosulfid
(etyléntiuram-
monosulfid)

ETU

Ak sa pôsobí na vodné roztoky dialkénditiokarbamidánov alkalických kovov oxidačnými činidlami, napr. Cl_2 , J_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ alebo H_2O_2 , získajú sa tiuramdisulfidy (Cotton. F. A. - Wilkinson G.: Anorganická chemie, Praha, Academia 1973):



Tiuramdisulfidy poskytujú zahrievaním voľné radikály, ktoré môžu pôsobiť ako inhibítor ďalších reakcií.

Ako u zvedeného vidieť, v záujme obmedzenia tvorby vedľajších produktov pri príprave solí alkénbisditiokarbamidových kyselín je potrebné popri dodržaní optimálnych pomerov medzi reagujúcimi komponentami a optimálnych teplotných pomerov, zachovať tiež optimálne pomery pH reakčnej zmesi, pričom je dôležité vylúčiť možnosť čo i len krátkodobého, resp. miestneho dosahovania extrémnych hodnôt pH v reakčnej zmesi.

V tejto súvislosti treba tiež uviesť, že napríklad počas prípravy cca 20 %-ného vodného roztoku dvojmonnej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny postupom podľa Flennera (USA pat. č. 2 609 389) a Zavizina (Chim. Prom. 1972, 3, s. 174 až 175) sa sledovaním pH reakčnej zmesi zistilo, že v priebehu študovanej reakcie dosahovalo pH nezriedenej reakčnej zmesi rozličné hodnoty v intervale od 3,9 do 10,4.

Obdobne len po niekoľkonásobnom opakovaní pokusu a len pri mimoriadnej pozornosti experimentátora podarilo sa regulovaným dávkovaním reakčných zložiek udržať zmeny pH reakčnej zmesi v predpísaných hraniciach i pri reprodukcii postupu navrhnutého Gobellom pre prípravu kryštalického hexahydrátu 1,2-etánbisditiokarbamidánu sodného (USA patent č. 2 693 485 - príklad č. 4).

Prakticky všetky v odbornej a patentovej literatúre uvádzané spôsoby výroby sa týkajú len šaržovite vedených výrobných procesov. Výnimkou je kontinuálny spôsob výroby ditiokarbamátov chránený NSR pat. č. 1 118 186 a USA pat. č. 3 210 409, základom ktorého je reakcia sírouhlíka v parnej fáze (pri teplote vyššej, než je teplota varu CS_2) s roztokom jedného alebo viacerých aminorov, pri atmosférickom tlaku alebo mierne zvýšenom tlaku (0,1 až 0,6 MPa), vo výplňovej kolone.

Uvedený proces umožňuje značne skrátiť reakčnú dobu, avšak jeho využívanie v praxi predpokladá výstavbu špeciálneho a pomerne veľkoobjemového strojno-technologického zariadenia, pričom spôsob výroby len z časti vylučuje možnosť dosahovania extrémnych hodnôt pH v reakčnej zmesi.

Teraz sa zistilo, že väčšinu nedostatkov už opísaných spôsobov je možné odstrániť spôsobom prípravy roztokov solí alkylén-bis-ditiokarbamidových kyselín reakciou sírouhlíka, alkándiamínov s 2 až 6 atómami uhlíka a amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalickéj zeminy pri teplote 20 až 60 °C pri pH 7,5 až 13,0 podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že alkándiamín, sírouhlík a/alebo ich zmesi a amoniak a/alebo hydroxid alkalického kovu a/alebo hydroxid kovu alkalickéj zeminy sa kontinuálne dávkujú do cirkulujúceho reakčného prostredia, tvoreného zmesou produktu, medziproduktov a reakčných zložiek, pričom hmotnostný prietok cirkulujúcej reakčnej zmesi je 50 až 3 000násobkom hmotnostnej rýchlosti dávkovania sírouhlíka. Reakčný produkt sa môže prípadne stabilizovať prídavkom formaldehydu a/alebo paraformaldehydu a/alebo hexametyléntetramínu.

Roztok solí alkylén-bis-ditiokarbamidových kyselín je možné pripraviť na zariadení podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že pozostáva zo zásobníka reakčnej zmesi, ktorý je potrubnou trasou spojený s cirkulačným čerpadlom, pričom do potrubnej trasy medzi zásobníkom a cirkulačným čerpadlom je prípadne zabudovaný statický miešač a/alebo výmenník tepla a tiež prívod alkándiamínu, prívod sírouhlíka, prívod amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalického zeme a zásobník reakčnej zmesi je opatrený kontinuálne pracujúcim odvodom surového produktu reakcie. Prívod alkándiamínu a prívod sírouhlíka môže byť spoločný.

Uvedený spôsob umožňuje nenáročným spôsobom nastaviť a v priebehu kontinuálnej prípravy roztokov solí alkylénbisditiokarbamidových kyselín udržiavať na prakticky úplne konštantnej hodnote pH reakčnej zmesi a tiež úplne vylúčiť možnosť vytvorenia koncentračných gradientov v reakčnej sústave.

Spôsob prípravy podľa vynálezu účinne zamedzuje možnosti lokálneho prehriatia reakčnej zmesi v dôsledku značne exotermických reakcií prebiehajúcich v sledovanej sústave a umožňuje udržiavať reakčnú zmes na požadovanej, z hľadiska tvorby produktu optimálnej teplote.

Zistilo sa tiež, že hodnota pH reakčnej zmesi, ktorú je možné počas kontinuálnej prípravy roztokov alkylénbisditiokarbamidov udržiavať dávkovaním reagujúcich zložiek, je závislá od typu uhľovodíkového reťazca pripravovaného alkylénbisditiokarbamidovanu, od druhu alkálie, resp. od druhu pripravovanej soli, od charakteru reakčného prostredia a tiež od koncentrácie pripravovaného roztoku reakčného produktu.

Optimálna hodnota pH reakčnej zmesi udržiavaná počas kontinuálnej prípravy podľa vynálezu je blízka hodnote pH roztoku alkylénbisditiokarbamidovanu príslušného typu a koncentrácii s jeho teoretickým - stechiometrickým pomerom všetkých jeho atomárnych zložiek.

Ako sa zistilo, v záujme inhibovania tvorby vedľajších reakčných produktov je účelné pracovať s 1 až 6 %-ným prebytkom sírouhlíka a 0,5 až 1,5 %-ným prebytkom amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo 1,0 až 3,0 %-ným prebytkom hydroxidu kovu alkalického zeme voči ich stechiometrickému množstvu. Osvedčilo sa tiež pridávanie príslušného alkándiamínu v jeho zriedenej forme, napríklad v prípade 1,2-etándiamínu vo forme 30 až 70 %-ného vodného roztoku.

Zistilo sa tiež, že v súlade s konštatovaním Holana a Hindeho (Austrálsky pat. č. 237 152), Flennera (USA pat. č. 2 609 389) a Zavizina a spolupracovníkov (Chim. Prom. 1972, 3, s. 174 až 175) je za určitých podmienok výhodné sírouhlík a alkándiamín ešte pre ich zadávkovanie do cirkulujúceho reakčného prostredia zmiešať, v dôsledku čoho možno predpokladať, že reakciou týchto zložiek vznikne ako medziprodukt príslušná beta-amino-alkylditiokarbamidová kyselina.

Dve z možných modifikácií zariadenia podľa vynálezu sú znázornené na pripojených výkresoch. Na obr. 1 je schematicky znázornené zariadenie v zmysle vynálezu s osobitným dávkovaním jednotlivých reakčných zložiek do potrubnej trasy spájajúcej zásobník reakčnej zmesi so sacou stranou cirkulačného čerpadla.

Schéma technologického zariadenia so spoločným prívodom sírouhlíka a alkándiamínu do potrubnej trasy na saciej strane cirkulačného čerpadla a prívodom alkálie do potrubnej trasy na výtlačnej strane cirkulačného čerpadla je uvedené na obr. 2.

Zariadenie pozostáva zo zásobníka 1 reakčnej zmesi, cirkulačného čerpadla 2 na cirkuláciu reakčnej zmesi, prípadne statického miešača 3, výmeníka tepla 4 na temperovanie reakčnej zmesi, prívodu 5 alkándiamínu, prívodu 6 sírouhlíka, prívodu 7 amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalickéj zeminy a odvodu 8 na odtok surového produktu.

Pri spôsobe prípravy podľa vynálezu cirkuluje reakčná zmes zo zásobníka 1 reakčnej zmesi pomocou cirkulačného čerpadla 2 cez statický miešač 3 a výmeník tepla 4 späť do zásobníka 1.

Do siaceho a prípadne do výtlačného potrubia cirkulačného čerpadla 2 sa prívodom 5 privádza v požadovanom množstve príslušný alkándiamín (1,2-etándiamín, 1,3-propándiamín, 1,4-butándiamín, 1,5-pentándiamín, 1,6-hexándiamín), prívodom 6 sírouhlík a prívodom 7 sa v požadovanom množstve privádza amoniak a/alebo čpavková voda a/alebo roztok hydroxidu alkalického kovu a/alebo roztok a/alebo suspenzia hydroxidu kovu alkalickéj zeminy. Na cirkuláciu je výhodné použiť odstredivé čerpadlo, v ktorom sa dosiahne vysoký stupeň homogenizácie.

Ako výhodné sa ukázalo sírouhlík a alkándiamín privádzať do sacieho potrubia a amoniak, resp. príslušný hydroxid privádzať do výtlačnej časti cirkulačného potrubia. Čo sa týka poradia dávkovania, účelné sa ukázalo sírouhlík dávkovať ako prvý, od cirkulačného čerpadla vzdialenejším prívodom, umiestneným na saciej strane cirkulačného potrubia; alkándiamín dávkovať prívodom umiestneným pred cirkulačným čerpadlom na saciej strane potrubia a amoniak, resp. príslušný hydroxid dávkovať prívodom zabudovaným do výtlačnej časti potrubnej cirkulačnej trasy, s výhodou medzi cirkulačné čerpadlo a statický miešač alebo prívodom zabudovaným medzi prívod alkándiamínu a cirkulačné čerpadlo na saciej strane. Túto reakčnú zložku je možné dávkovať aj do zásobníka reakčnej zmesi.

Surový produkt kontinuálne odtéka odvodom 8 produktu, cez kvapalinový uzáver, prípadne ďalej cez miešaný medzizásobník, filmový odperku a chladič do skladového zásobníka produktu. Prehĺbenie kontaktu reagujúcich zložiek možno dosiahnuť zaradením vhodného statického miešača 3 do cirkulačnej trasy reakčnej zmesi, s výhodou do jej výtlačnej časti.

Odvádzanie uvoľneného tepla možno s výhodou realizovať cirkuláciou reakčnej zmesi cez vhodne riešený výmeník tepla 4 reakčnej zmesi, ktorý je účelné začleniť do výtlačnej časti cirkulačného potrubia.

Funkčný objem zásobníka 1 reakčnej zmesi včítane objemu cirkulačnej trasy a dávkovanie reakčných zložiek je účelné voliť tak, aby stredná doba zotrvania reakčnej zmesi v zariadení nebola kratšia ako 30 minút a dlhšia než 180 minút. Pomer hmotnostného prietoku cirkulujúcej reakčnej zmesi k hmotnostnej rýchlosti dávkovania sírouhlíka je výhodné udržiavať v rozmedzí 350 až 750.

Odstraňovanie zvyškov nezreagovaného sírouhlíka zo surového reakčného produktu, najmä ak sa pracuje s jeho väčším prebytkom voči stechiometrickej potrebe, sa ukázalo vhodné riešiť prietokom surového produktu cez kontinuálne pracujúcu, s výhodou filmový odperku (napríklad skrutkovicového typu), temperovanú pri atmosférickom tlaku na teplotu 55 až 60 °C. Takto získaný sírouhlík po jeho kondenzácii je možné zhromažďovať v skladovom zásobníku suroviny.

Na odstraňovanie zvyškov nezreagovaného sírouhlíka je možné tiež použiť kontinuálne pracujúcu deličku a využiť tak na delenie CS_2 zo surového reakčného produktu jeho obmedzenú miešateľnosť s vodnými roztokmi alkylénbisditioikarbamátov a ich značne rozdielnú mernú hmotnosť.

Aby sa vylúčila možnosť oxidácie medziproduktov a produktu vzdušným kyslíkom a tým inhibovala tvorba niektorých nežiaducich vedľajších produktov (ako napríklad: alkylbis-tiuramdisulfid, alkyltiurammonosulfid a podobne) je vhodné udržiavať v zásobníku reakčnej zmesi ako i ostatných zariadeniach, v ktorých je možnosť kontaktu reakčnej zmesi, resp. produktu so vzdušným kyslíkom, ochrannú vrstvu inertného plynu (napr. dusík, argon, oxid uhličitý a podobne).

Kontiguálny spôsob prípravy roztokov alkylénbisditiokarbamátov podľa vynálezu ďalej tiež vylučuje vplyv vzdušnej atmosféry i v prípade nepoužitia ochrannej - inertnej atmosféry.

V prípade, že reakčný produkt - roztok alkylénbisditiokarbamátu nie je ihneď ďalej spracovávaný, je vhodné ho stabilizovať prídavkom hexametyléntetramínu alebo metanolu a/alebo v skladovacom zásobníku produktu udržiavať ochrannú vrstvu inertného plynu, prípadne ochrannú vrstvu s produktom nemiešateľnej a inertnej kvapaliny.

Ďalej uvádzané príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Za účelom štúdia kontinuálneho procesu prípravy roztokov solí alkylénbisditiokarbamidových kyselín spôsobom podľa vynálezu bola zostavená laboratórna aparatúra, ktorá je schematicky znázornená na obr. 3.

Aparatúra pozostávala z dvoch upravených a vzájomne prepojených varných baniek objemu 2 000 a 1 000 cm³, opatrených spätnými chladičmi. Väčšia banka (V = 2 000 cm³) bola prostredníctvom výpuste v dne nádoby pripojená cez špeciálny celosklený segment, do ktorého ústili v smere toku cirkulujúcej reakčnej zmesi tri konicky zúžené privody dávkovaných reakčných zložiek k sacej strane odstredivého rotačného čerpadla zhotoveného z PTFE.

Výtlačná strana čerpadla bola pripojená cez nádobku s teplomerom (t_1) a duplikovanú sklenenú rúrku s "vpichmi" plniacu funkciu statického miešača, k sklenenej spojke ústiacej do banky objemu 2 000 cm³. Uvedeným spôsobom bol vytvorený cirkulačný okruh reakčnej zmesi, do ktorého na sacej strane ústili privody reakčných zložiek.

Objem zádrže, ktorej veľkosť bola určená predovšetkým umiestnením prepadu na odvoде banky, bol rovný 1 800 cm³. Prepad zádrže v banke objemu 2 000 cm³ bol riešený tak, aby tvoril kvapalinový uzáver a ústil do druhej nižšie umiestnenej varnej banky objemu 1 000 cm³. Táto banka bola opatrená miešadlom a podobne ako predošlá mala spodnú výpusť v dne ukončenú kvapalinovým uzáverom.

Zádrž kvapaliny v tejto banke bola 636 cm³. Pod hladinu zádrže vo väčšej banke, tvoriacej súčasť cirkulačného okruhu, zasahoval sklenený ortuťový teplomer (t_2) a referenčná (nasýtená kalomelová, E_R) ako i indikačná - meracia (sklenená, vysokohodová, E_M) elektróda. Elektródy slúžia na kontinuálne sledovanie zmien pH reakčného prostredia boli pripojené k registračnému pH - metru typu OP-207 firmy Radelkis.

Opakovaným meraním s vodou bol určený priemerný objemový prietok cirkulačným okruhom ($V_{H_2O} = 25,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

V rámci tohto pokusu bola overovaná kontinuálna príprava vodného roztoku dvojamónej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny spôsobom podľa vynálezu.

Vodný roztok 1,2-etánbisditio-karbamidanu amonneho potrebný pre zahltenie už popísaného kontinuálne pracujúceho zariadenia bol pripravený vsádzkovým spôsobom podľa Flennera (USA pat. č. 2 609 389)).

Počas prípravy produktu potrebného na zahltenie aparatury, ako aj počas vlastného kontinuálne vedeného procesu prípravy vodného roztoku dvojamonnej soli 1,2-etánbisditio-karbamidovej kyseliny sa používali chemicky prečistený (Pitra J. a kol.: Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látok, Praha, SNTL 1969, s. 80 až 81; Klikorka a kol.: Úvod do preparatívnej anorganické chemie. Praha, SNTL 1972, s. 283) a predestilovaný sírouhlík, ktorého čistota bola kontrolovaná teplotou varu pri atmosférickom tlaku a určením hodnoty indexu lomu pomocou Abbeho refraktometru pri 20 °C ($n_D^{20} = 1,6277$).

Používaný technický 1,2-etándiamín bol prečistený reaktifikáciou pri atmosférickom tlaku t.v. = 116,5 °C). Čistota destilátu bola kontrolovaná teplotou varu a refraktometricky (nameraná hodnota indexu lomu $n_D^{20} = 1,4558$). Čpavková voda používaná v súvislosti s týmto pokusom bola deklarovaná ako "čistá" a titračne bolo stanovené, že obsahovala 21,3 % NH_3 :

Počas diskontinuálnej prípravy dvojamonnej soli 1,2-etánbisditio-karbamidovej kyseliny postupom podľa Flennera sa pracovalo s takýmto zastúpením reakčných zložiek:

destilovaná voda	38,66 hmot. %
sírouhlík	25,85 hmot. %
1,2-etándiamín	9,62 hmot. %
čpavková voda (21,3 % NH_3)	25,87 hmot. %

Izotachoforetickým stanovením bol vo vzorke pripraveného produktu určený 36,05 %-ný obsah účinnej zložky.

V priebehu vlastného kontinuálne vedeného pokusu sa do cirkulujúcej zádrže produktu dávkovali pomocou peristaltických dávkovacích čerpadiel priemernou objemovou rýchlosťou:

$$47,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{CS}_2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$50,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ vodného 44,6 \% -ného roztoku, 1,2-etándiamínu} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$131,05 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ zriedenej čpavkovej vody (10,5 \% NH}_3\text{)} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Skutočne zadávkované množstvá reakčných zložiek boli určené zo zmien hmotností príslušných zásobných odmeriek umiestnených na váhach. Takýmto spôsobom sa zistilo, že skutočný priemerný hmotnostný prietok dávkovaných reagentov bol v priebehu pokusu takýto:

$$60,10 \cdot 10^{-3} \text{ g CS}_2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$50,25 \cdot 10^{-3} \text{ g 1,2-etándiamínu (44,6 \%)} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$133,21 \cdot 10^{-3} \text{ g čpavkovej vody (10,5 \% NH}_3\text{)} \cdot \text{s}^{-1}.$$

V záujme temperovania reakčnej zmesi na požadovanú teplotu (40 °C) cirkulovala v plášti statického miešača (dĺžka : 800 mm) voda uvedenej teploty z termostatu.

Pri priemernnej teplote cirkulačnej vody v termostate 40,25 °C bola priemerná teplota reakčnej zmesi za odstredivým čerpadlom rovná 39,6 °C a priemerná teplota v rezervoári - v ňáčkovej varnej banke bola 40,5 °C. Na rozdiel od obvykle využívaných diskontinuálnych spôsobov prípravy, ktoré sa v uplynulom období overovali (čs. AO č. 197 196, Flenner - Zavizionov proces, Gobellov postup prípravy), pri ktorých rozsah zmien pH reakčnej zmesi obvykle odpovedá piatim až šiestim jednotkám pH, počas diskutovaného kontinuálneho

pokusu bola hodnota pH reakčnej zmesi prakticky konštantná a minimálne kolísala okolo priemernej hodnoty 8,4.

Časové priebehy zmien pH reakčnej zmesi počas prípravy sodnej a amónnej soli 1,2-etánbisditio-karbamidovej kyseliny dvoma najznámejšími spôsobmi známymi z patentovej a odbornej literatúry a kontinuálnym spôsobom podľa vynálezu sú znázornené pre porovnateľné časové úseky na obr. 4.

V hornej časti obr. 4 je uvedený časový priebeh zmien pH reakčnej zmesi pri príprave dvojsodnej soli 1,2-etánbisditio-karbamidovej kyseliny spôsobom podľa Gobella (USA pat. č. 2 693 485 - reprodukcia spôsobu prípravy podľa príkladu č. 4).

V strede obrázku je časová závislosť pH reakčnej zmesi počas prípravy dvojamónnej soli 1,2-etánbisditio-karbamidovej kyseliny spôsobom podľa Flennera (USA pat. č. 2 609 389) a Zaviziona a spol. (Chim. prom. 1972, 3,5, 1974 až 1975).

Poslednou tretou závislosťou uvedenou na obr. 4 je časť záznamu pH reakčnej zmesi získanej pomocou registračného pH-metra fy. Radelkis (typ OP-207) v priebehu kontinuálnej prípravy cca 35 %-ného vodného roztoku 1,2-etánbisditio-karbamidánu amónneho spôsobom podľa vynálezu (príklad 1).

Počas niekoľkohodinového kontinuálneho chodu overovanej aparatúry sa získal svetložltý roztok 1,2-etánbisditio-karbamidánu amónneho, ktorý len veľmi slabo zapáchal po sírovodíku. Spriemernením výsledkov chemických analýz ôsmich počas pokusu odobraných vzoriek produktu sa zistilo, že tento obsahoval priemerne:

35,30 % hmot. 1,2-etánbisditio-karbamidánu amónneho (určené na základe výsledkov zrážacích titrácií roztokom Pb-soli s potenciometrickou indikáciou ekvivalentného bodu), resp.

34,46 % hmot. 1,2-etánbisditio-karbamidánu amónneho (určené spriemernením výsledkov izotachografických stanovení).

Spriemernený výsledok merania refrakcie Abbeho refraktometrom pre 8 odobraných vzoriek produktu pri teplote 20 °C bol: $n_D^{20} = 1,4698$. Čistota vzoriek diamónnej soli 1,2-etánbisditio-karbamidovej kyseliny odobratých v priebehu tohto kontinuálne vedeného pokusu bola skúšaná chromatograficky a metódou kapilárnej izotachforézy.

Pri chromatografickej analýze vzoriek sa pracovalo metódou TCL za použitia komerčne dodávaných celulóзовých chromatografických vrstiev typu Lucefol-Quick, 20 x 20 cm. Na eluovanie sa používala sústava: n - propanol - voda. Na štart sa pomocou mikrodávkovacej nanášala po 10 µl roztoku obsahujúceho 0,35 g vzorky vodného roztoku 1,2-etánbisditio-karbamátu amónneho v 10 cm³ zásobného roztoku. Na detekciu sa používal feroxyanid - nitroprusidový reagent.

Izotachforetická analýza vzoriek roztokov dvojamónnej soli kyseliny etylénbisditio-karbamidovej získané počas popisovaného kontinuálne vedeného pokusu sa uskutočnila za týchto podmienok.

Ako vodiaci elektrolyt sa použil roztok kyseliny chlorovodíkovej v zmesi s beta-alaninom (pH roztoku 4,0; koncentrácia chloridov $c = 0,01$ M). Ako ukončujúci elektrolyt bol použitý 0,01 M roztok kyseliny glutámovej. Separácia sa uskutočnila pri intenzite prúdu 200 µA v kolóne priemeru 0,3 mm a dĺžky cca 18 cm. Kolóna bola zhotovená z organického skla a PTFE (teflónu).

Na detekciu látok v zónach bol použitý gradient potenciálový detektor. Na analýzu sa injektovalo 2 μ l zásobného roztoku vzorky o koncentrácii cca 0,01 M stanovovacej látky. Výsledok stanovenia sa kvantitatívne vyhodnotil metódou kalibražnej krivky. Izotachogramy (časové priebehy zmien odporu v zónach v priebehu separácie) dvoch z ôsmych odobratých vzoriek sú znázornené na obr. 5. Jednotlivé časti izotachogramov dvoch vzoriek (obr. 5) odpovedajú separácii vodiaceho elektrolytu chloridu (1), etylénbisditiokarbamidánu (2) a ukončujúcemu elektrolytu - glutamátu (3).

Obe použité separačné metódy potvrdili vysokú čistotu produktu pripravovaného v priebehu kontinuálne vedeného laboratórneho pokusu, spôsobom podľa vynálezu.

Pr í k l a d 2

Počas tohto kontinuálne vedeného pokusu bola overovaná príprava vodného roztoku horečnatej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny spôsobom podľa vynálezu, pričom sa používala laboratórna aparátúra špecifikovaná v príklade č. 1. Pracovalo sa so sírouhlíkom a 1,2-etándiamínom obdobnej čistoty ako v predošlom príklade.

Ako zdroj horčička sa používal hydroxid horečnatý, pripravený vyzrážaním vodného roztoku $MgSO_4$ zriedenou čpavkovou vodou. Zrazenina $Mg(OH)_2$ bola zbavená $(NH_4)_2SO_4$ opakovanou dekantáciou destilovanou vodou. Pre päťhodinový kontinuálny chod bolo potrebné množstvo hydroxidu horečnatého pripravené vyzrážaním 629 g bezvodého $MgSO_4$, resp. 1 288 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Do zariadenia sa priemerne dávalo:

- 45,50 $\cdot 10^{-3}$ g $\cdot s^{-1}$ sírouhlíka, CS_2 ;
- 33,87 $\cdot 10^{-3}$ g $\cdot s^{-1}$ 50 %-ného vodného roztoku 1,2-etándiamínu a
- 254,12 $\cdot 10^{-3}$ g $\cdot s^{-1}$ 6,7 %-nej suspenzie $Mg(OH)_2$, dávkovanej (podobne ako CS_2 a $H_2N/CH_2/2NH_2$ / peristaltickým - hadicovým čerpadlom z miešaného zásobníka hydroxidu horečnatého. Cirkuláciou vody cez plášť štatického miešača za odstredivým čerpadlom sa udržiavala teplota reakčnej zmesi v rozmedzí 39 až 42 °C. Hodnota pH cirkulujúcej reakčnej zmesi počas pokusu kolísala v rozmedzí 8,7 až 9,3.

Za uvedených podmienok sa hodinove získavalo cca 1 200 g surového reakčného produktu, z ktorého sa jeho krátkodobým zahriatím na 55 až 57 °C odstránili zbytky nezreagovaného sírouhlíka. Takto pripravený produkt reakcie bol číry roztok slabozlutej farby, ktorý len slabozapáchal po sírovodíku. Titráciou roztokom olovnatej soli s potenciometrickou indikáciou ekvivalentného bodu sa zistilo, že priemerný produkt z takmer päťhodinového, kontinuálne vedeného pokusu obsahoval 21,08 % hmot. 1,2-etánbisditiokarbamidánu horečnatého.

Pr í k l a d 3

V záujme prípravy cca 30 %-ného vodného roztoku dvojsodnej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny spôsobom podľa vynálezu sa pracovalo na laboratórnej aparátúre popísanej v príklade 1. Používaný sírouhlík a 1,2-etándiamín bol upravený obdobným spôsobom ako v prípade predošlých dvoch pokusov. Do cirkulačného okruhu sa samostatnými prívodmi ústiacimi pred cirkulačným odstredivým čerpadlom priemerne dávalo:

- 93,54 $\cdot 10^{-3}$ g $\cdot s^{-1}$ sírouhlíka;
- 87,0 $\cdot 10^{-3}$ g $\cdot s^{-1}$ 40 %-ného vodného roztoku 1,2-etándiamínu a
- 319,46 $\cdot 10^{-3}$ g $\cdot s^{-1}$ 14,65 %-ného vodného roztoku NaOH.

Temperovaním cirkulujúcej reakčnej zmesi sa udržiavala jej teplota v rozmedzí od 39,6 do 40,3 °C. Z kontinuálneho záznamu pH reakčnej zmesi vyplynulo, že hodnota pH reakčnej zmesi sa v priebehu viac než 4-hodinového dávkovania reagujúcich zložiek pohybovala v rozmedzí 9,4 až 10,2.

Ak predpokladáme, že priemerný objemový prietok vody cirkulačným okruhom bol rovný $25,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a uvažujeme s konštantnou hodnotou mernej hmotnosti reakčnej zmesi ($d_{40^\circ\text{C}} = 1160 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) možno konštatovať, že pomer objemového prietoku cirkulujúcej reakčnej zmesi k objemovej rýchlosti dávkovania reakčných zložiek bol rovný 59,5 a obdobný hmotnostný pomer dosahoval v priebehu tohto pokusu hodnotu 51,3.

Za uvedených podmienok sa hodinovo priemerne získavalo asi 1 800 g surového reakčného produktu. Zvyšky nezreagovaného sírouhlíka sa zo surového reakčného produktu odstránili jeho zahriatím na 56 °C.

Chemickou analýzou získaného produktu sa zistilo, že tento obsahoval 98,40 Mmol účinnej látky na 100 g vzorky, čo odpovedalo 25,2 % dvojsodnej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny.

Meraním sa ďalej stanovila merná hmotnosť produktu reakcie, pre ktorú bola stanovená hodnota $d_{20^\circ\text{C}} = 1168,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a bola stanovená tiež hodnota jeho indexu lomu $n_D^{20} = 1,445$.

P r í k l a d 4

V rámci tohto pokusu sa odskúšalo použitie spôsobu podľa vynálezu na prípravu kryštalickej dvojsodnej soli 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{Na}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Pracovalo sa kontinuálnym spôsobom na laboratórnej aparatúre špecifikovanej v príklade 1 (schematicky znázornenej na obr. č. 3).

V záujme dosiahnutia čo najväčšieho výťažku kryštalickej soli sa pri jej príprave používali relatívne koncentrované reagujúce zložky, a to už skôr popísaným spôsobom chemicky čistený a predestilovaný sírouhlík, 40,5 %-ný roztok 1,2-etándiamínu (prípravený zriedením predestilovaného 1,2-etándiamínu destilovanou vodou) a vodný cca 50 %-ný roztok NaOH.

Do cirkulačného okruhu, tesne pred používané cirkulačné čerpadlo sa samostatnými prívodmi dávkovalo priemerne:

$95,14 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ sírouhlíka,

$87,47 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ 40,5 %-ného vodného roztoku 1,2-etándiamínu a

$95,17 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ 50 %-ného vodného roztoku NaOH.

Z uvedeného vyplýva, že hmotnostný pomer rýchlosti cirkulácie reakčnej zmesi k rýchlosti dávkovania zložiek bol rovný 92,3. Cirkuláciou reakčnej zmesi cez vodou temperovaný výmenník tepla - statický miešač sa poďarilo v priebehu 320 minút dávkovania reagujúcich zložiek udržiavať teplotu reakčnej zmesi v rozmedzí 38,6 až 41,2 °C. Hodnota pH reakčnej zmesi sa udržiavala v priebehu celého trvania pokusu v intervale 9,6 až 10,7.

Surový reakčný produkt, odtekajúci z banky objemu 2000 cm^3 tvoriacej zásobník reakčnej zmesi cez bočný prepád opatrený kvapalinovým uzáverom, sa zhromažďoval v sklenenom zásobníku, ktorý bol umiestnený vo vodnom temperačnom kúpeli, čo po ukončení dávkovania reagujúcich zložiek a cirkulácie reakčnej zmesi umožnilo najprv rýchly ohrev zadrže surového produktu na 55 °C, za účelom odstránenia zvyšku nezreagovaného sírouhlíka, a tiež jej následné ochladenie na teplotu asi 30 °C.

Počas tejto operácie došlo k vylúčeniu značného množstva tuhej kryštalickej fázy. Filtráciou takto získanej kryštalickej suspenzie sa izolovalo 61,8 hmot. % vlhkého filtračného koláča (z celkovej hmotnosti separovanej zmesi). Filtrát bol do druhého dňa ponechaný pri teplote miestnosti, pričom sa z neho vylúčilo ešte ďalších 7,6 hmot. % vlhkého filtračného koláča (vzhľadom na hmotnosť filtrátu). Chemickým rozborom na vzduchu voľne vysušeného kryštalického produktu z prvej kryštalizácie sa zistilo, že tento obsahoval:

95,75 % účinnej zložky (uvažovanej ako $C_4H_6N_2S_4Na_2 \cdot 6H_2O$),

31,76 % celkovej síry a

7,58 % celkového dusíka.

Kryštalický produkt z druhej kryštalizácie (separácie vylúčenej tuhej kryštalickej fázy z filtrátu po prvej kryštalizácii) obsahoval:

97,62 % účinnej zložky (uvažovanej ako $C_4H_6N_2S_4Na_2 \cdot 6H_2O$),

7,80 % celkového dusíka a

32,63 % celkovej síry.

Titraciou filtrátu po druhej kryštalizácii roztokom olovnatej soli s potenciometrickou indikáciou ekvivalentného bodu sa zistilo, že tento obsahoval ešte 39,71 % účinnej látky vo forme roztoku.

Prečistením získaného kryštalického produktu jeho ďalšou kryštalizáciou sa získala 99,8 %-ná kryštalická dvojsodná soľ 1,2-etánbisditiokarbamidovej kyseliny, $C_4H_6N_2S_4Na_2 \cdot 6H_2O$, ktorá mohla byť používaná ako štandard pri chromatografickej a izotachoretickej analýze.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

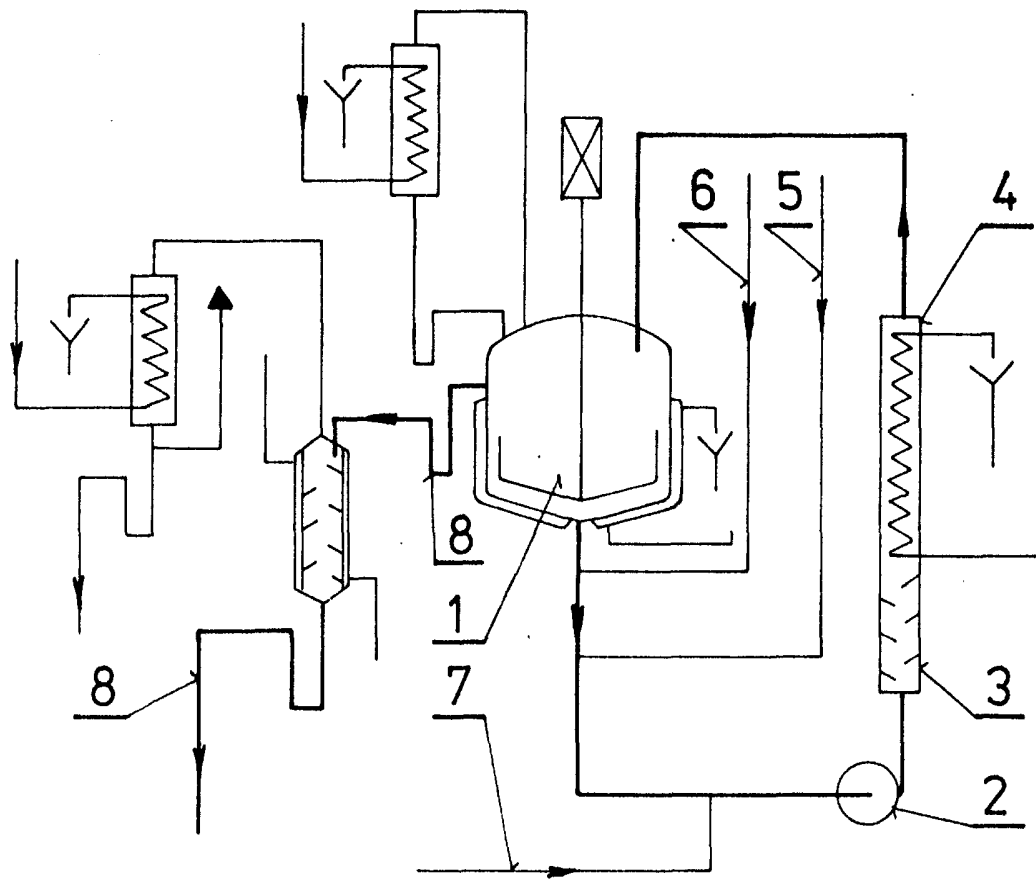
1. Spôsob prípravy roztokov solí alkylén-bis-ditiokarbamidových kyselín reakciou sírouhlíka, alkándiamínov s 2 až 6 atómami uhlíka a amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalického zeminy pri teplote 20 až 60 °C a pri pH 7,5 až 13,0, vyznačujúci sa tým, že alkándiamín, sírouhlík a/alebo ich zmes a amoniak a/alebo hydroxid alkalického kovu a/alebo hydroxid kovu alkalického zeminy sa kontinuálne dávkujú do cirkulujúceho reakčného prostredia, tvoreného zmesou produktu, medziproduktov a reakčných zložiek, pričom hmotnostný prietok cirkulujúcej reakčnej zmesi je 50 až 3 000-násobkom hmotnostnej rýchlosti dávkovania sírouhlíka.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že reakčný produkt sa stabilizuje prídavkom formaldehydu a/alebo paraformaldehydu a/alebo hexametyléntetramínu.

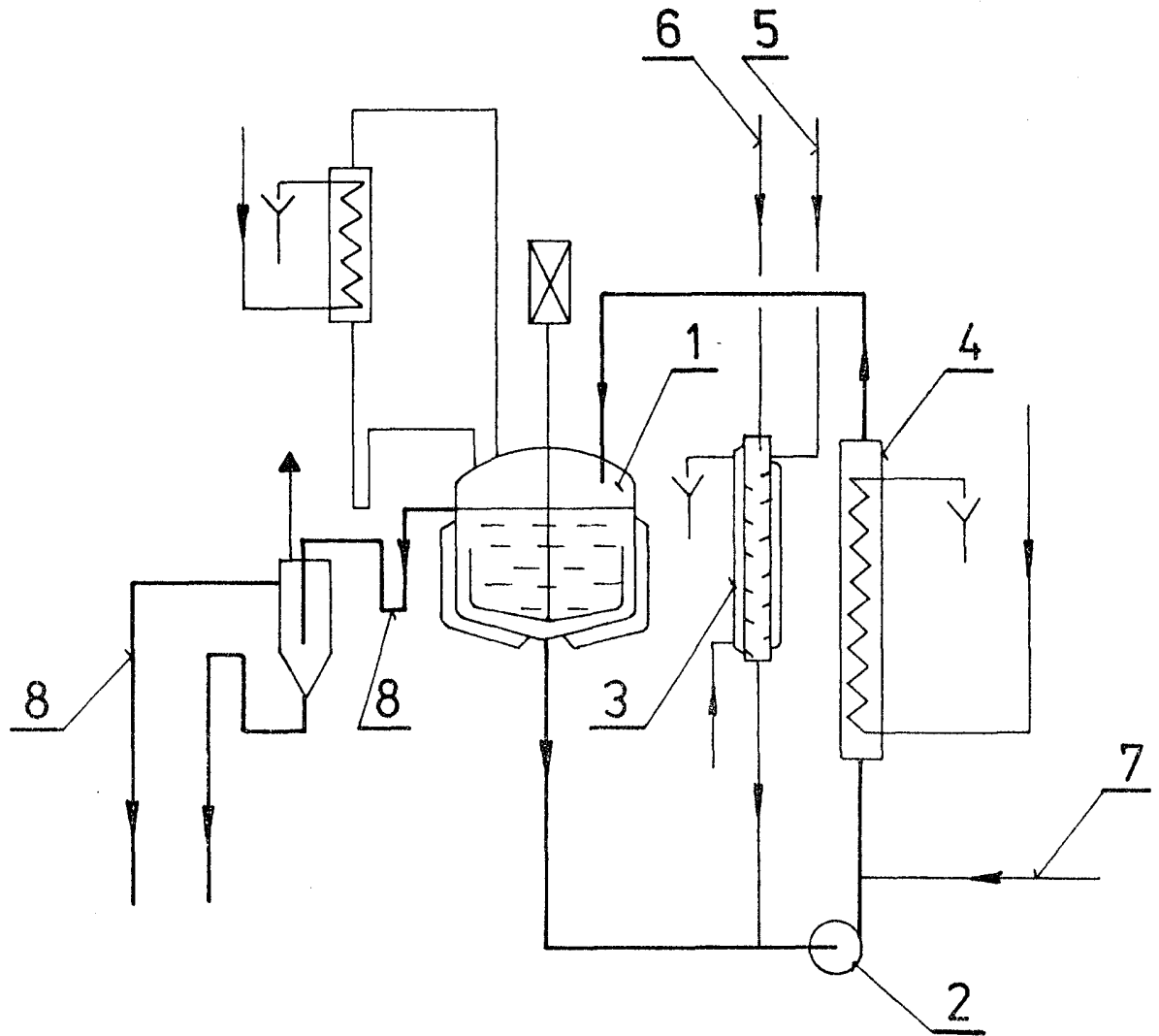
3. Zariadenia na vykonávanie spôsobu podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že pozostáva zo zásobníka (1) reakčnej zmesi, ktorý je potrubnou trasou spojený s cirkulačným čerpadlom (2), pričom do potrubnej trasy medzi zásobníkom (1) a cirkulačným čerpadlom (2) je prípadne zabudovaný statický miešač (3) a/alebo výmenník tepla (4) a tiež prívod (5) alkándiamínu, prívod (6) sírouhlíka, prívod (7) amoniaku a/alebo hydroxidu alkalického kovu a/alebo hydroxidu kovu alkalického zeminy a zásobník (1) reakčnej zmesi je opatrený kontinuálne pracujúcim odvodom (8) surového produktu reakcie.

4. Zariadenie podľa bodu 3, vyznačujúce sa tým, že prívod (5) alkándiamínu a prívod (6) sírouhlíka je spoločný.

237725

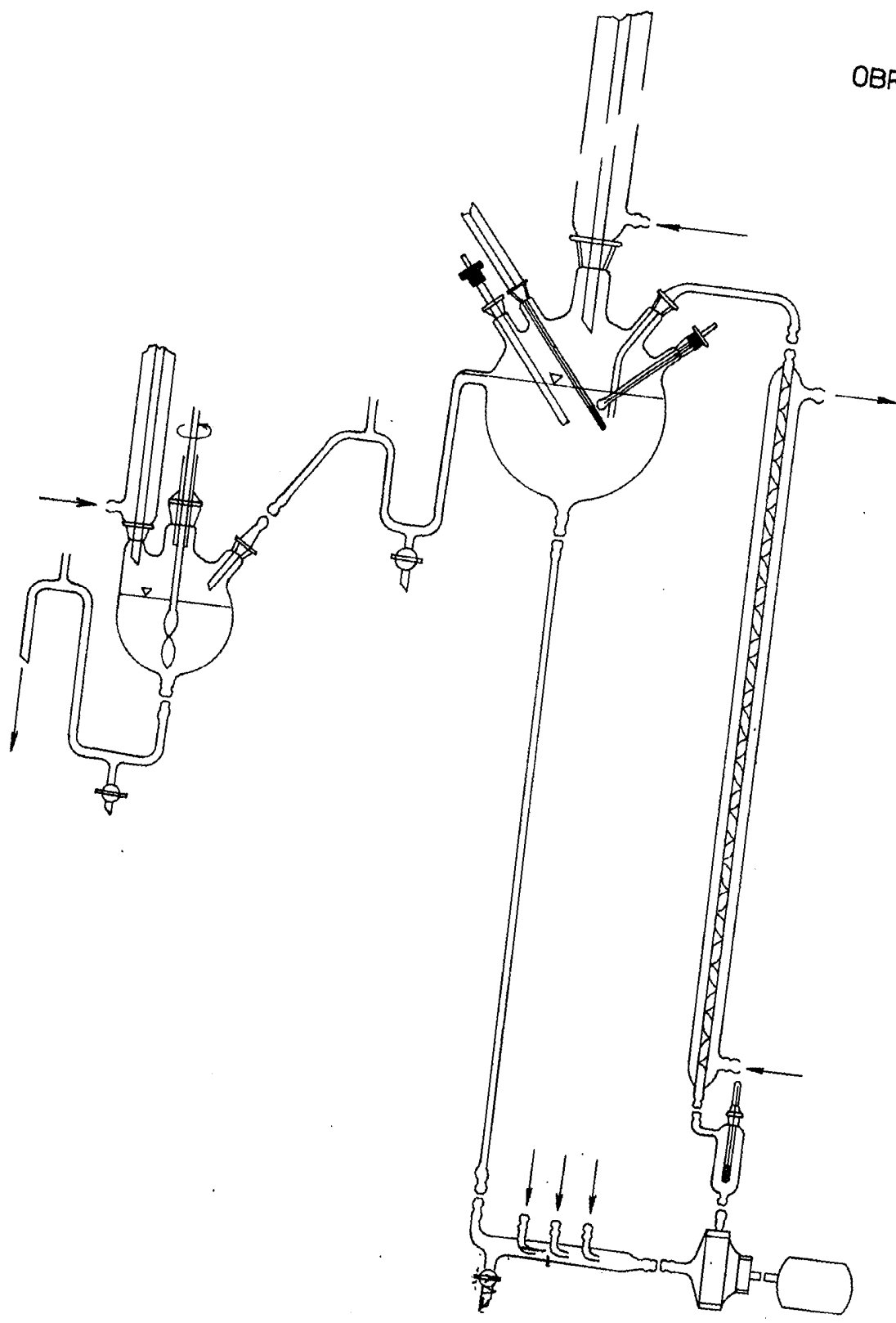


237725



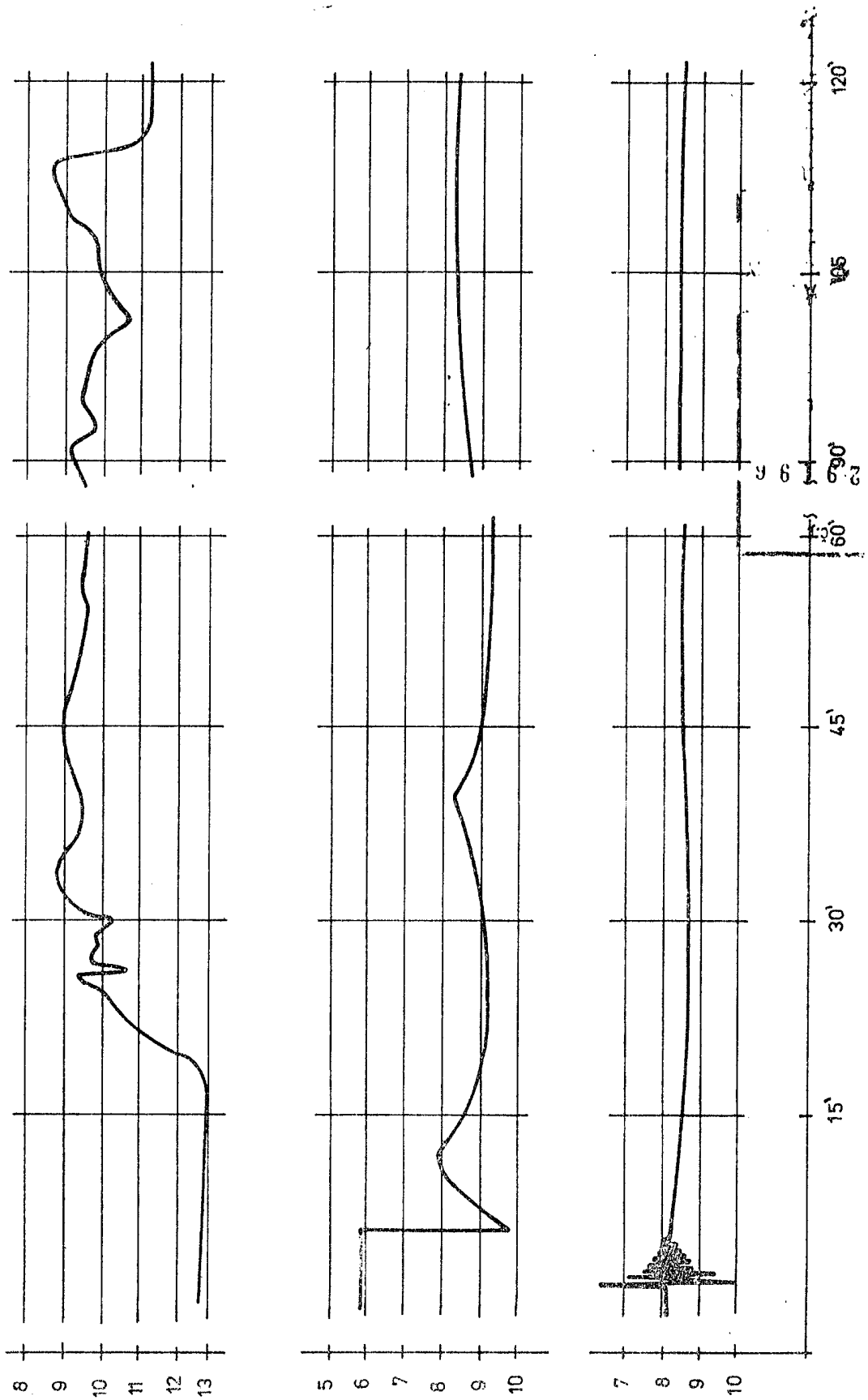
237725

OBR. 3



237725

OBR.4



237725

