



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

205 568

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 01 11 78

(21) PV 7121-78

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 21/02

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 01 09 83

(75)

Autor vynálezu VACEK JAN ing., BRNO

(54) Způsob výroby metylenjodidu

1

Vynález se týká způsobu výroby metylenjodidu z hliníku, jodu a metylenchloridu.

Jsou známy a popsány různé způsoby přípravy metylenjodidu. Technologického významu však dosáhly pouze způsoby založené na redukci jodoformu a nebo způsoby založené na reakci metylenchloridu s jodidem sodným nebo jodidem hlinitým. Hoffman (Annalen der Chemie 115, str. 267) a Butlerov (Annales de Chimie et de Physique /3/, 58, 313) popisují přípravu metylenjodidu z jodoformu. Henry (Berichte 24 - Referate) a Perkin a Scarborough (J. Chem. Soc. 119, 1408) popisují přípravu z metylenchloridu a jodidu sodného. Gustavson (Annalen der Chemie 172, str. 173) při přípravě vychází z jodidu hlinitého a metylenchloridu.

Nevýhoda způsobu výroby z jodoformu je zřejmá už ze samotné stechiometrie reakce, kde dochází k ztrátě jednoho atomu jodu. Navíc v případě redukce aresnitými solemi, tj. metodou, která se průmyslově nejvíce rozšířila vzniká velmi jedovatý odpad, jehož likvidace je obtížná. Způsob vycházející z metylenchloridu a jodidu sodného poskytuje nízké výtěžky (kolem 60 %) a vyžaduje dlouhé reakční doby. Pokrokem je způsob výroby, který navrhli Vavřín a kol. (autorské osvědčení č. 144027), který je založen na reakci metylenchloridu s jodidem hlinitým. Na rozdíl od Gustavsona však připravují jodid hlinitý v roztoku. Jako reakční prostředí používají přímo metylenjodid, ve kterém současně provádějí i konversi jodidu hlinitého s metylenchloridem. Výtěžek však i v tomto případě je poměrně nízký. Kromě toho dochází občas k vykypnění obsahu reakčního kotle a tím ke značným ztrátám na jodu a k znečiš-

205 588

tění ovzduší . Příčinou toho je obtížně ovládatelný průběh reakce, kde do předložené celé dávky jodu v prostředí metylenjodidu se dává práškový hliník. Reakce jodu s hliníkem je silně exothermní a udržuje se chlazením na 100 až 120 °C. Po přidání každé dávky hliníku reakce v důsledku neaktivovaného povrchu kovu okamžitě nenastartuje. Tím se obsah kotle snadno podchladí a aby se reakce opět rozběhla nutno obsah kotle přehřát. Při náhlém záběru reakce se pak obtížně daří uchládit obsah kotle aby nedošlo k vyvření a výronu jodových par do ovzduší. Další nevýhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že hliník přichází do styku s metylenjodidem, přičemž tyto látky spolu reagují již za obyčejné teploty. Tyto boční reakce mají jednak za následek snížení výtěžku v důsledku přímé ztráty jodu a tím, že vznikají různé nečistoty, které činí potíže při izolaci produktu, čímž dochází k dalšími snížení výtěžku.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby metylenjodidu podle vynálezu vyznačený tím, že se v prvním stupni připraví jodid hlinitý reakcí jodu a hliníku v prostředí kapalného aromatického uhlovodíku jako je například benzen, chlorbenzen, toluen, xylen či jejich směsi při teplotě od 20 °C do bodu varu daného rozpustidla, načež se kapalný aromatický uhlovodík nahradí jiným inertním rozpustidlem, jako je například metylenjodid nebo nasycený parafinický nebo cykloparafinický uhlovodík nebo jejich směsi, jako je např. extrakční benzin, petroléter a do reakční směsi se zavádí metylenchlorid při teplotě 10 až 60 °C, výhodně při 35 °C a vzniklý metylenjodid se oddělí od chloridu hlinitého a čistí. Při záměně prostředí aromatického uhlovodíku za metylenjodid provede se napřed vytěsnění aromatického uhlovodíku rozpustidlem nemísícím se, nebo jen omezeně se mísícím s metylenjodidem jako je například n-hexan, pentan, cyklohexan s výhodou však s petroléterem. Vzniklý metylenjodid se čistí postupným promýváním pyrosiřičitanem alkalického kovu, kyselinou sírovou a vodou.

Za účelem odstranění výše popsaných nevýhod, to je nízkého výtěžku a nebezpečného výronu par jodu je reakce podle vynálezu upravena tak, že se předloží všechny hliník spolu s vhodným rozpustidlem a do této míchané suspenze se dává jod. Reakce se samovolně rozběhne již během několika minut při pokojové teplotě. Tím, že hliník je v další fázi již povrchově aktivní, dochází při každé nové dávce jodu k okamžitému rozběhu reakce a její průběh je snadno ovládatelný. Nebezpečí výronu par jodu je zcela odstraněno, neboť v reakční směsi není nadbytek volného jodu a jako reakční prostředí není použit metylenjodid, který rozkladem rovněž uvolňuje jod.

Výběr rozpustidel jako reakční prostředí je velmi omezený. Zcela nevhodné jsou kyslíkaté sloučeniny s libovolně vázaným kyslíkem i jiné sloučeniny, které mohou být donorem elektronového páru, například aminy. Rovněž chlorované parafiny z titulu reakce s jodidem hlinitým nepřichází v úvahu. Prakticky se nepodařilo nalézt žádné vhodné rozpustidlo, ve kterém by probíhala uspokojivě reakce v obou stupních. Rozpustidla, ve kterých dobře probíhá příprava jodidu hlinitého, jsou nevhodná pro konverzi s metylenchloridem, kde reagují intenzivně ve smyslu Friedel-Craftsovy reakce. Rozpustidla, ve kterých by uspokojivě probíhala konverze jodidu hlinitého s metylenchloridem jsou nevhodná pro první stupeň. Reakce v nich buď vůbec neprobíhá nebo jen velmi pomalu. Universální rozpustidlo, které by i z ko-

meráních důvodů bylo vhodné pro použití se nepodařilo nalézt. Pro první stupeň přichází v úvahu pouze benzen, toluen, xylen a zvláště výhodný je chlorbenzen. Pro druhý reakční stupeň jsou vhodné nasycené parafinické nebo cykloparafinické uhlovodíky nebo jejich směsi. Nevhodné jsou však již rozvětvené uhlovodíky. Poměrně dobrých výtěžků bylo dosaženo s extrakčním benzinem. Dále je možno reakci provádět v sirouhlíku, avšak nejvhodnější rozpustidlo pro druhý stupeň je samotný produkt, to je metylenjodid.

Z rozpustidel pro první stupeň se nejlépe osvědčil chlorbenzen. Reakce v něm probíhá velmi hladce a jeho poměrně vysoký bod varu je výhodný pro průběh reakce i pro poměrně snadnou regeneraci. Pro další fázi je nutné jej však kvantitativně odstranit. V důsledku značné reaktivity jodu hlinitého se vzdušnou vlhkostí není žádoucí jeho izolace v suchém nebo polosuchém stavu. Odstranění matečného chlorbenzenu několikanásobnou dekantací inertním rozpustidlem je pro značnou specifickou hmotnost jodidu hlinitého a s tím spojenými potížemi a rozmícháním slehlého produktu obtížně řešitelné. Je proto žádoucí odstranit chlorbenzen bez přerušování míchání. K vytěsnění chlorbenzenu z míchané suspenze jodidu hlinitého se osvědčilo použití petroléteru. Současným přiváděním petroléteru a odsáváním jeho roztoku s chlorbenzenem se podle množství použitého petroléteru docílí požadovaného stupně vytěsnění. Zbytek chlorbenzenu z reakční směsi společně s předloženým petroléterem se nakonec vytěsní metylenjodidem, se kterým je petroléter jen velmi omezeně mísitelný. V důsledku vysoké specifické hmotnosti metylenjodidu nedochází již k silnému slehnutí krystalického jodidu hlinitého a lze proto míchání zastavit, ponechat dokonale oddělit obě kapalné fáze a horní petroléterovou fázi spolu s malým množstvím metylenjodidu pomocí násosky stáhnout. Po separaci obou fází v děliči se spodní metylenjodidová fáze spustí zpět do reakční nádoby.

Kromě zvýšení výtěžku a odstranění nebezpečí výronu par jodu je způsob výroby podle vynálezu výhodný i z hlediska izolace konečného produktu. Podle dosavadního postupu se reakční směs napustí do studené vody. Tím sice dojde k rozkladu chloridu hlinitého, avšak všechny přítomné nečistoty současně přejdou do metylenjodidové fáze. Izolace produktu z této pestré směsi je velmi obtížná a ztrátová a prakticky se provádí pouze zdlouhavou destilací s vodní parou.

Izolace produktu podle vynálezu spočívá v odfiltrování hlavního podílu metylenjodidu. Tato frakce postupným vytřepáním vodným roztokem pyrosiřičitanu sodného, kyselinou sírovou a vodou a vysršením nad bezvodým chloridem vápenatým poskytne přímo čistý metylenjodid, a to v množství kolem 65 % na násadu jodu. Zbylý koláč chloridu hlinitého, který v sobě zadržuje ještě dosti značné množství metylenjodidu se promyje petroléterem a filtrát obsahující rozpuštěný metylenjodid se stejným způsobem vyčistí, to je postupným vytřepáním roztokem pyrosiřičitanu sodného, koncentrovanou kyselinou sírovou a vodou. Nakonec se provede zahuštění filtrátu nejprve za atmosférického tlaku a ke konci za použití vakua. K získání čistého produktu z této frakce by vyžadovalo silného zahuštění za vyšší teploty a vyššího vakua. V praxi však toto není nutné, neboť takto zajištěný produkt, který má specifickou hmotnost 2,5 až 2,9 g/cm³ lze použít jako reakčního prostředí pro další výrobu. Zbylý ko-

láč chloridu hlinitého lze po promytí chlorovaným uhlovodíkem, například metylenchloridem a po vysušení použít jako katalyzátor pro Friedel-Craftsovy reakce apod. Jeho kvalita podle barvy a reaktivity s vodou je velmi dobrá.

P ř í k l a d

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky o objemu 0,5 litru, opatřené míchadlem, teploměrem, uzávěrem proti vzdušné vlhkosti (kyselina sírová) a chladicí vodní lázní v prvním stupni a opatřené ještě pro další stupeň filtrační odsávací násoskou pro separaci petroléterové směsi a kapačkou na metylenchlorid se předloží 29,6 g práškovitého hliníku a 100 ml suchého chlorbenzenu.

Za míchání a chlazení vodní lázní se přidává po dávkách (asi 25 g) 400 g pevného jodu. Záčatek dávkování je za normální teploty. Jakmile teplota reakce přesáhne 80 °C, přidává se další dávka až po jejím poklesu na 70 °C. Tímto způsobem se přidá zhruba 300 g jodu. Posledních 100 g jodu se přidává po stále menších dávkách při zvyšující se teplotě reakce a bez vnějšího chlazení. Poslední dávka se přidá při teplotě kolem 130 °C. Bezpodmínečně poté se počne obsah přehřívat a udržuje se asi 15 až 20 minut kolem 140 °C. Tím dojde ke zreagování posledních stop hliníku, které jsou v další fázi reakce nežádoucí. Dodržení správného teplotního režimu zabrání tvorbě krusty jodidu hlinitého na stěnách reakční baňky. Jakmile zmizí fialový odstín, přeruší se vyhřívání a obsah se nechá samovolně za míchání ochladit. Po poklesu teploty pod 70 °C dochladí se obsah pomocí vodní lázně (nejlépe ledové za účelem snížení tence par petroléteru).

Po ochlazení se k husté suspenzi přidá 100 ml suchého petroléteru a pomocí vakua a filtrační násosky se odsává za míchání roztok chlorbenzenu v petroléteru. Současně se doplňuje buď kontinuálně nebo po částech petroléter tak, aby obsah reakční baňky byl míchatelný. K odstranění chlorbenzenu se spotřebuje 400 až 500 ml petroléteru. Poté se odsávání přeruší a k reakční suspenzi se přidá odvážené množství metylenjodidu, zhruba 300 až 350 g. Po rozmíchání se obsah reakční baňky nechá asi 0,5 hodiny v klidu a poté se filtrační násoskou stáhne do děličky horní vrstva petroléteru spolu s malým množstvím metylenjodidu. Po oddělení fází se metylenjodid spustí zpět do reakční baňky. Poté se obsah vyhřeje na 35 °C a pomocí kapačky se začne dávkovat suchý metylenchlorid. Současně se vyhřívací lázeň zamění za chladicí lázeň. Rychlost dávkování metylenchloridu a intenzita chlazení se vede tak, aby teplota reakce se udržovala mezi 35 až 40 °C a neunikal při tom v bublačce vlhkostního uzávěru žádný plyn, nebo pouze v nepatrném množství. Do kapačky se při tom předloží 140 g metylenchloridu. Posledních 10 g metylenchloridu se dává bez vnějšího chlazení reakce vodní lázní. Jakmile teplota reakce začne klesat a současně bublačkou začne unikat plyn, přeruší se další přívod metylenchloridu. Obsah reakční baňky se poté 0,5 hodiny míchá při teplotě kolem 35 °C.

V této fázi lze reakci buď přerušit nebo obsah baňky vyhřát na 40 až 50 °C a surový produkt odfiltrovat přes skleněnou fritu. Zbylý koláč na nučí promýt cca 600 ml petroléteru, filtrát jímát však odděleně od surového produktu. Surový produkt se vlije do 1 lt děličky a přidá se k němu asi 0,5 l vody a kolem 0,5 g pyrosiřičitanu sodného. Po několikerém

protřepání se obsah děličky odbarví. V záporném případě se přidá ještě malé množství pyrosiřičitanu. Po oddělení fází se spodní vrstva přepustí do druhé děličky a přidá se asi 150 ml koncentrované kyseliny sírové. Po několikerém protřepání se ponechá obsah oddělit a spodní fáze se přepustí zpět do čisté první děličky, kde se metylenjodid protřepe 3 krát s 0,5 l čisté vody. Slabě nažloutlý, téměř čistý metylenjodid se vysuší nad granulovaným bezvodým chloridem vápenatým.

Petroléterový filtrát se stejným způsobem a stejným množstvím surovin promyje jako hlavní produkt. Poté se na olejové lázni oddestiluje petroléter do teploty lázně 140 °C a nakonec po výměně předlohy se při stejné teplotě lázně a vakuu kolem 100 torr oddestiluje zbytek petroléteru. Získaný produkt podle specifické hmotnosti, za předpokladu, že se jedná pouze o směs metylenjodidu a petroléteru se přepočte na obsah metylenjodidu. Po odečtení metylenjodidu použitého jako prostředí se zjistí celkový výtěžek reakce. Podle popsaného postupu se výtěžek pohybuje mezi 82 až 85 % teorie na množství použitého jodu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby metylenjodidu z kovového hliníku, jodu a metylenchloridu, vyznačený tím, že se v prvním stupni připraví jodid hlinitý reakcí jodu a hliníku v prostředí kapalného aromatického uhlovodíku, jako je například benzen, chlorbenzen, toluen, xylen či jejich směsi při teplotě od 20 °C do bodu varu daného rozpustidla, načež se kapalným aromatickým uhlovodíkem nahradí jiným inertním rozpustidlem, jako je například metylenjodid nebo nasycený parafinický nebo cykloparafinický uhlovodík nebo jejich směs, jako je například extrakční benzin, petroléter a do reakční směsi se zavádí metylenchlorid při teplotě 10 až 60 °C, výhodně při 35 °C a vzniklý metylenjodid se oddělí od chloridu hlinitého a čistí.
2. Způsob výroby metylenjodidu podle bodu 1, vyznačený tím, že při záměně prostředí aromatického uhlovodíku za metylenjodid provede se napřed vytěsnění aromatického uhlovodíku rozpustidlem nemísícím se, nebo jen omezeně se mísícím s metylenjodidem, jako je například n-hexan, pentan, cyklohexan s výhodou však s petroléterem.
3. Způsob výroby metylenjodidu podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že vzniklý metylenjodid se čistí postupným promýváním pyrosiřičitanem alkalického kovu, kyselinou sírovou a vodou.