



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30599 (13) A

(51) 6 C07D333/48, A01N43/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ (1, 1-ДІОКСОТІОЛАН-3-ІЛ) ДИТІОКАРБАМАТУ КАЛІЮ

(21) 97126135

(22) 18.12.1997

(24) 15.12.2000

(33) UA

(46) 15.12.2000, Бюл. № 7, 2000 р.

(72) Шкарапута Леонід Миколайович, Даниленко Валерій Васильович, Язловицький Анатолій Васильович, Кухар Валерій Павлович

(73) ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ НАН УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання (1,1-діоксотіолан-3-іл) дитіокарбамату калію шляхом одночасного дивування (1,1-діоксотіолан-3-іл) аміну (ЗАС) та розчину гідроксиду калію в етиловому спирті в молярному співвідношенні (1,2...1,3) : 1,0 в розчин сірковуглецю в етиловому спирті при температурі 25-35°C до встановлення молярного співвідношення завантажених ЗАС та сірковуглецю (0,08...0,13):(1,10...1,20), подальшого зменшення швидкості подачі гідроксиду калію до встановлення молярного співвідношення його з ЗАС, що подається, (0,95...1,05):1,00,

дозування реагентів до встановлення молярного співвідношення завантажених ЗАС та сірковуглецю 1,00 : (1,10...1,20), підйому температури реакційної суміші після подачі 70-80% аміну до 37-40°C і підтриманням її після завершення дозування протягом 70-100 хвилин, обробки реакційної суміші гідроксидом калію до встановлення рН 8,5-9,5, відділення осаду (1,1-діоксотіолан-3-іл) дитіокарбамату на фільтрі і промивки його рівною по масі кількістю етилового спирту в три прийоми, який **відрізняється** тим, що замість чистого аміну в реактор дозують суміш, що вміщує (мас. долі, %):

амін	85-90,
етиловий спирт	15-10,

а промивку одержаного ДТДТК ведуть в 3 прийоми, просушуючи осад кожного разу вакуумом, замість чистого етилового спирту в процесі використовують головну (альдегідно-ефірну) фракцію етилового спирту та етиловий спирт, регенований з відходів, одержаних після проведення процесу.

Винахід відноситься до хімії гетероциклічних сполук сірки, зокрема до одержання (1,1-діоксотіолан-3-іл) дитіокарбамата калію, що є високоефективним фунгіцидом для сільськогосподарства.

Відомий [1] спосіб одержання (1,1-діоксотіолан-3-іл) дитіокарбамата калію (ДТДТК) взаємодією (1,1-діоксотіолан-3-іл) аміну (ЗАС) та гідроксиду калію з сірковуглецем в розчині етилового спирту при температурі 2-7°C шляхом подачі аміна (амін - скорочена назва вихідної речовини виробництва ДТДТК, яка включає 85-90% (1,1-діоксотіолан-3-іл)аміна і домішки, одержані в результаті його виробництва) із швидкістю 0,045-0,050 моль/хв. ЗАС на 1 кг сірковуглецю в суміші, що містить 30-45% мас. етилового спирту і 50-70% сірковуглецю з одночасною подачею через 1-7 хвилин з тією ж швидкістю 25-27% (мас.) розчину гідроксиду калію в етиловому спирті до мольного співвідношення завантажених сірковуглець : амін (1,05...1,10) : 1,0, подальшою обробкою реакційної маси розчином гідроксиду калію до рН 7,5-8,5. Осад відділяють, промивають етиловим спиртом і сушать. Вихід ДТДТК складає 75-80%.

Недоліками способу є:

1) низький вихід продукту та наявність неідентифікованих домішок у ньому;

2) кристалізація частини продуктів реакції (до 7-15% від всієї маси одержуваного ДТДТК) на внутрішніх поверхнях реактора у вигляді міцного шару, який погіршує теплопередачу і потребує проведення додаткових операцій по його видаленню;

3) необхідність використання низькотемпературного теплоносія (-5...+5°C).

Найбільш близьким за технічною сутністю до способу, який пропонується, є спосіб [2] одержання ДТДТК взаємодією (1,1-діоксотіолан-3-іл) аміну та гідроксиду калію з сірковуглецем в розчині етилового спирту при 25-35°C з одночасним дозуванням розчину гідроксиду калію в етиловому спирті та аміна в молярному співвідношенні ЗАС до гідроксиду натрію (1,2...1,3) : 1,0 в розчин сірковуглецю в етиловому спирті до встановлення молярного співвідношення завантажених ЗАС та сірковуглецю (0,08...0,13) : (1,10...1,20). Потім швидкість подачі гідроксиду калію зменшують до встановлення співвідношення його з ЗАС, що подається, (0,95...1,05) : 1,00. Реагенти подають до встановлення молярного співвідношення завантажених

ЗАС та сірковуглецю 1,00:(1,10...1,20). Температуру реакційної суміші після подачі 70-80% вихідного аміну піднімають до 37-40°C і підтримують після завершення подачі вихідних реагентів протягом 70-100 хв. Реакційну суміш обробляють гідроксидом калію до встановлення рН 8,5-9,5. Осад ДТДТК, що випав, відфільтровують, промивають на фільтрі рівною по масі кількістю етилового спирту і сушать. Вихід ДТДТК складає 85-90%.

Недоліками способу є нестабільність виходу ДТДТК при реалізації процесу в заводських умовах, що спричиняється залежністю його від точності дозування компонентів, яку за допомогою дозувальних насосів важко підтримувати стабільною із-за високих в'язкості ($2,07 \cdot 10^{-4}$ м²/с при 20°C) аміну і, особливо, температури його кристалізації (15°C). Амін при дозуванні кристалізується в мірнику, трубопроводах, насосі і арматурі, порушуючи роботу дозуючого насоса і співвідношення реагентів в ході реакції. При цьому збільшується налипання продуктів реакції на стінках, зменшується до 70-71% вихід ДТДТК на (1,1-діоксотіолан-3-іл)амін, погіршуються умови теплообміну, зменшується продуктивність установки, погіршуються умови праці. Зменшення в'язкості і кристалізації аміну шляхом нагрівання його в мірнику та трубопроводах може спричинити його розклад та призвести до збільшення енергетичних витрат на нагрівання аміну і, особливо, на охолодження реакційної суміші (процес проходить з виділенням великої кількості тепла (87,5 кДж/моль)). Недоліками є також наявність неідентифікованих домішок в одержаному ДТДТК до 5%, великі витрати на сировину (етиловий спирт).

В основу винаходу покладено завдання розробити спосіб одержання 1,1-діоксотіолан-3-іл) дітіокарбамату калію, який дозволив би на заводському обладнанні покращити умови проведення процесу, усунути кристалізацію аміну в трубопроводах, мірнику, арматурі, стабілізувати і підвищити вихід ДТДТК, збільшити вміст його в продукті, позбутись неідентифікованих домішок в ньому, підвищити продуктивність установки, знизити витрати на сировину і енергозатрати.

Поставлене завдання виконується за рахунок використання замість аміну суміші, яка включає 85-90% аміну і 10-15% етилового спирту, за рахунок більш повного видалення рідкої фази, в якій розчинені домішки, з осаду вакуумом після кожного етапу промивки, використання головної (альдегідно-ефірної) фракції етилового спирту та регенованого спирту замість чистого етилового спирту.

Одержаний таким чином продукт за рахунок кращої промивки містить 99,3-99,5 (1,1-діоксотіолан-3-іл) дітіокарбамату калію. Зменшення в'язкості потоку, що включає амін, і зниження до -8...-10°C температури його кристалізації дозволило покращити роботу дозуючих, насосів і одержати вихід ДТДТК в заводських умовах більше 87%, позбутися витрат енергії на обігрівання трубопроводів, насоса, мірника, зменшити витрати на сировину за рахунок використання більш дешевої (в 10 разів) головної фракції етилового спирту та етилового спирту регенованого з відходів після виділення і промивки.

Для одержання (1,1-діоксотіолан-3-іл) дітіокарбамату калію використовують наступні реагенти:

- сірковуглець синтетичний технічний, ГОСТ 19213-73К;
- гідроксид калію, ГОСТ 9285-78;
- амін - напівпродукт виробництва ДТДТК, який вміщує (мас. долі в %):

(1,1-діоксотіолан-3-іл) аміну	не менше 87,3
біс(1,1-діоксотіолан-3-іл) аміну	не більше 4,0
води	не більше 7,1
- головна фракція етилового спирту (альдегідно-ефірна) ТУ 10-03347-10-91, яка є побічним продуктом при одержанні етилового спирту, і вміщує до 2% альдегідів, кетонів, вищих спиртів, карбонових кислот;
- спирт етиловий регенований (РЕС) з відходів одержання ДТДТК, що має густину 0,82 г/см³ при 20°C.

Перед використанням гідроксид калію розчиняють в очищеній головній фракції етилового спирту (АЕФ) чи в РЕС для одержання 23,3% розчину.

Суть запропонованого винаходу пояснюється прикладами. Експерименти проводять в лабораторії, в умовах сектора експериментальних установок Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України та дослідного виробництва Українського науково-дослідного інституту синтетичного волокна.

Приклад 1

У реактор з мішалкою об'ємом 0,250 м³ завантажують 190 кг аміну, що вміщує 90% (1,1-діоксотіолан-3-іл) аміну, і 10 кг попередньо підготовленої АЕФ, змішують протягом 10 хвилин і одержують 200 кг суміші, що включає 95% (мас.) аміну і 5% АЕФ. Аналогічно одержують суміш з вмістом 10%, 15%, 20% АЕФ, а також 10% регенованого спирту. Вимірюють в'язкість одержаних зразків суміші і температуру початку кристалізації.

Приклад 2

Експеримент проводять в лабораторних умовах. В реактор з об'ємом 0,5 л, що знаходиться в бані з холодною водою, загрузають 63 г сірковуглецю і 37 г етилового спирту. В одержану суміш при температурі 20°C і постійному змішуванні подають суміш аміну (90%) і АЕФ (10%) із швидкістю 0,050 моль/хв. (1,1-діоксотіолан-3-іл)аміну на 1 кг сірковуглецю і 25% розчин гідроксиду калію в АЕФ із швидкістю 0,060 моль/хв. на 1 кг сірковуглецю (тобто при молярному співвідношенні до ЗАС 1,2:1,0). Температуру реакційної суміші підтримують на рівні 25-30°C, подаючи холодну воду в баню. Після досягнення молярного співвідношення між поданими в реактор ЗАС і сірковуглецем 0,10:1,15 швидкість подачі розчину гідроксиду калію встановлюють 0,050 моль/хв. на 1 кг сірковуглецю (молярне співвідношення до ЗАС, що подають 1,00:1,00). Після досягнення молярного співвідношення поданих ЗАС та сірковуглецю 0,75:1,15 температуру реакційної суміші піднімають до 40°C і процес ведуть до досягнення співвідношення поданих ЗАС і сірковуглецю 1,0:1,15. Дозування реагентів припиняють, реакційну суміш змішують при 40°C ще 90 хвилин, потім до неї додають розчин гідроксиду калію до досягнення рН середовища 9,0. Реакційну суміш подають на фільтр, де виділяють осад (ДТДТК), який три рази промивають АЕФ і підсушують на фільтрі за допомогою вакууму. Осад вигружають із фільтра, роз-

кладають на чистому папері і сушать до постійної маси. Одержаний продукт аналізують.

Методика визначення ДТДТК базується на розкладі розбавленого сіркою кислотою (1,1-діоксотіолан-3-іл)дітіокарбамату калію до солі (1,1-діоксотіолан-3-іл)аміну та наступному визначенні її концентрації титруванням гідроксидом натрію [3]. В основі методики визначення води - сушка продукту у вакуумі до постійної маси.

Всього одержують 165,1 г білого кристалічного продукту, що вміщує (масові долі в %):

(1,1-діоксотіолан-3-іл)дітіокарбамат	
калію	99,8
вода	0,2

Вихід ДТДТК в розрахунку на ЗАС складає 92%.

Приклад 3

Експеримент (згідно прототипу) проводять в лабораторних умовах аналогічно викладеному в прикладі 1 з тією різницею, що замість суміші аміну із АЕФ беруть амін, замість АЕФ для реакції і промивки використовують чистий етиловий спирт. Промивку проводять в 3 прийоми без підсушування осаду у вакуумі. Результати наведені в таблиці.

Приклад 4

Експеримент проводять на заводському обладнанні в умовах дослідного виробництва. У реактор з мішалкою об'ємом 200 л завантажують 30,9 кг сірковуглецю і 16 кг АЕФ (34 мас. %). В одержану суміш при температурі навколишнього середовища (+10°C) і постійному змішуванні подають дозуючими насосами суміш аміну (95%) із АЕФ (5%) із швидкістю 0,050 моль/хв (1,1-діоксотіолан-3-іл) аміну на 1 кг сірковуглецю і 25% (мас.) розчин гідроксиду калію в АЕФ із швидкістю 0,060 моль/хв на 1 кг сірковуглецю (тобто при молярному співвідношенні до аміну 1,2:1,0). Температуру реакційної суміші, що швидко піднімається завдяки виділеному в результаті реакції теплу, підтримують на рівні 25-30°C, подаючи холодну воду в охолоджуючу оболонку реактора.

Після досягнення молярного співвідношення між поданим в реактор ЗАС і сірковуглецем 0,10:1,15 швидкість подачі розчину гідроксиду калію встановлюють 0,050 моль/хв на 1 кг сірковуглецю (молярне співвідношення до ЗАС, що подають, 1,00:1,00). Після досягнення молярного співвідношення поданих ЗАС та сірковуглецю 0,75:1,15 температуру реакційної суміші піднімають до 40°C

і процес ведуть до досягнення співвідношення поданих ЗАС і сірковуглецю 40°C ще 90 хвилин, потім в реактор подають розчин гідроксиду калію до досягнення рН середовища 9,0. Реакційну суспензію подають на фільтр, де виділяють осад (ДТДТК), який три рази промивають, видаляючи кожного разу за допомогою вакууму рідку фазу (підсушують). Вологий осад вивозять на підлогу, покриті пористим матеріалом, наприклад, папером і сушать до постійної маси. Одержаний по-рошкопорібний продукт аналізують.

Всього одержують 75,6 кг білого кристалічного продукту, що вміщує (масові долі в %):

(1,1-діоксотіолан-3-іл)дітіокарбамат	
калію	99,3;
вода	0,7.

Вихід ДТДТК на амін складає - 87,1%.

Приклади 5-9

Експерименти проводять аналогічно прикладу 4, змінюючи склад суміші ЗАС із АЕФ чи РЕС, одержані за прикладом 1. У прикладі 9 (прототип) використовують амін без вмісту спирту, як розчинник сірковуглецю та гідроксиду калію використовують РЕС, промивку проводять як у прикладі 3. Одержані результати наведені в таблиці.

З наведених результатів видно, що використання в процесі одержання (1,1-діоксотіолан-3-іл) дітіокарбамату калію в заводських умовах суміші (1,1-діоксотіолан-3-іл) аміну із спиртом, головної фракції (альдегідно-ефірної) етилового спирту чи регенованого з відходів, одержаних після проведення процесу одержання ДТДТК та більш повне видалення під вакуумом рідкої фази після кожного прийому промивки дозволяє підвищити вміст ДТДТК в продукті до 99,3-99,5%, одержати стабільний вихід продукту 87,1-87,8%, в 36 разів зменшити витрати на етиловий спирт, тобто знизити вартість сировини на 37%, покращити умови проведення процесу, позбутися необхідності обігрівати і прочищати мірник, трубопроводи і арматуру, стабілізувати роботу дозуючих насосів, і, таким чином, збільшити продуктивність установки.

Джерела інформації

1. А.с. № 1408781 (СРСР), кл. С07D333/48. - 1986 р.
2. А.с. № 1489145 (СРСР), кл. С07D333/48.
3. Сульфокрбатион-К. Технічні умови ТУ У 88.268.038-97.

Таблиця

Приклад	Склад суміші аміну, % маси			В'язкість суміші при 20°C $V \cdot 10^6$, м ² /с	Температура кристалізації суміші, °C	Вихід ДТДТК, %	Маса продукту реакції, кг	Масова доля ДТДТК в продукті, %	Масова доля води в продукті, %	Масова доля неідентифікованих домішок в продукті, %
	Масова доля аміну, %	Масова доля АЕФ, %	Масова доля РЕС, %							
2	90	10	-	38,1	-7,5	92,0	0,1651	99,8	0,2	-
3 (прототип)	100	-	-	207,0	+12,0	90,0	0,165	97,8	0,2	1,9
4	95	5	-	76,2	-2,1	87,1	75,6	99,3	0,7	-
5	90	10	-	38,1	-7,5	87,8	76,2	99,3	0,7	-
6	85	15	-	17,3	-10,1	87,6	76,0	99,4	0,6	-

Продовження таблиці

Приклад	Склад суміші аміну, % маси			В'язкість суміші при 20°C $V \cdot 10^6$, м ² /с	Температура кристалізації суміші, °C	Вихід ДТДТК, %	Маса продукту реакції, кг	Масова доля ДТДТК в продукті, %	Масова доля води в продукті, %	Масова доля неідентифікованих домішок в продукті, %
	Масова доля аміну, %	Масова доля АЕФ, %	Масова доля РЕС, %							
7	80	20	-	7,6	-15,6	87,2	75,5	99,5	0,5	-
8	90	-	10	38,2	-7,3	87,7	76,0	99,4	0,6	-
9 (прототип)	100	-	-	207,0	+12,0	70,2	62,0	97,5	0,5	2,0

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
 Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
 (044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
 Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 35 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
 (044) 268-25-22
