

PROKAI BÉLA

A METIL-IZOTIOCIÁNÁT ELŐÁLLÍTÁSA I.

SUMMARY: The methyl-isothiocyanate is an important chemical intermediate which is suitable for replacing the highly dangerous methylisocyanate in chemical process.

The paper discusses a possible production of methylisothiocyanate.

From the methods mentioned in the literature we depicted and developed the one that meets the demands of Hungarian chemical industry.

The completion of the recipe and examination of accompanying reactions lead to optimum reaction.

After the magnification reaction we give the recipe of the production.

A szerves szénsavszármazékok a vegyipar fontos intermedierei: számos vegyipari eljárás kiindulópontjai vagy reakciópartnerei. Ennek oka nagy reakciókészségük, illetve sokirányú átalakíthatóságuk.

Az izotiocianátok – különösen a metil-izotiocianát – az utóbbi években nagy jelentőségre tettek szert, mint a szerves szintetikus ipar nyersanyagai. A metil-izotiocianát jelentőségét még az is növelte, hogy a metil-izocianát okozta bophali katasztrófa óta Európában mind közúti, mind vasúti szállítását megtiltották, így a hazai ipar számára elér-

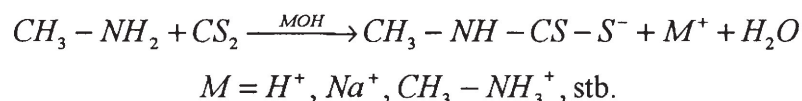
hetetlen reagens lett. Számos szintézisben kiválóan helyettesíthető metil-izotiocianáttal (MITC), ami sokkal veszélytelenebb vegyszer. Felmerült az igény az MITC hazai gyártására is.

Dolgozatomban a metil-izotiocianát előállításával foglalkozom, ami alapját képezheti egy későbbi ipari előállításnak.

Az irodalom által leírt előállítások nagyrésze különleges biztonsági intézkedéseket kíván, ezért munkámban főleg a hazai ipar sajátosságait, technológiai elvárásait, alkalmazható reagenseit vettem figyelembe az előállítás kiválasztásánál. A kiválasztott technológiánál megvizsgáltam a kitermelést befolyásoló tényezőket, optimalizáltam, majd előállítási receptet javasoltam. A reakciót környezetvédelmi szempontból is vizsgáltam.

Az irodalom áttanulmányozása során az N-metil-ditiokarbaminsav-sók bontását találtam legmegfelelőbbnek egy esetleges ipari előállításra, így részletesen ezt az előállítást vizsgáltam [1,2,3].

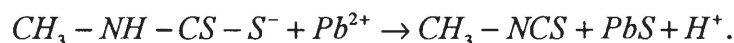
Metil-aminból és szén-diszulfidból könnyen előállítható az N-metil-ditiokarbaminsav. Bázis jelenlétében ennek sója képződik:



A reakció szobahőmérsékleten, vizes közegben játszódik le. A kompenzáló kation minősége a hozzáadott lúgtól függ. Nagy metil-amin felesleg esetén, bázisadagolás nélkül, az N-metil-ditiokarbaminsav-metil-aminsója keletkezik [4,5].

Számos olyan eljárást ismerünk, amely N-metil-ditiokarbamatok bontásával állít elő MITC-t. Munkámban a nehézfém-sók segítségével történő előállítást vizsgáltam [3,6].

Az N-metil-ditiokarbaminsav-alkáli- és alkáliföld-fém-sói viszonylag stabilak, a megfelelő nehézfém-ditiokarbamátok viszont könnyen elbomlanak MITC-re és nehézfém-szulfidra.



A reakciót általában vizes közegben, forrásponton végzik. A reakcióra a következő nehézfémek alkalmasak: Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} .

Az irodalom ólomsó használata esetén MITC termelésre közepes értéket ad meg (50%).

Kísérleteim során *reprodukáltam* az ólomsóval történő bontást, valamint kipróbáltam, hogy Cu^{2+} -, Zn^{2+} -, Fe^{2+} -sók segítségével előállítható-e MITC.

Nehézfém-sóval végzett bontási kísérleteimben legmegfelelőbbnek az N-metil-ditiokarbaminsav-nátriumsó bizonyult, így vizsgálataimhoz ezt használtam.

A reakcióelegy metil-izotiocianát tartalmát gázkromatográfián határoztam meg. A méréshez belső standardot használtam (aceton).

A készülék:	Chromatron 6 CHF 18.3
A kolonna töltete:	SE 30 / Cellit
hossza:	3 m
hőmérséklete:	80 °C
Az elpárologtató hőmérséklete:	200 °C
Vivőgáz:	argon
Vivőgáz nyomása:	10 kPa
Detektor:	lángionizációs.
A kromatogramokat kalibrációs módszerrel értékeltem.	

Az irodalom [3] a következő előállítást adja meg: 0,2 mol ólomsót feloldunk 200 cm³ vízben. A reakcióelegyet rövid kevertetés után olajfürdővel felforraljuk, és kis részletekben hozzáadjuk a 0,2 mol

N-metil-ditiokarbaminsav-nátrium-sójának vizes oldatát. A keletkező MITC a vízzel azonnal vízgőzdesztillál.

Mivel a MITC 35 °C-on megszilárdul, ezért a hűtőt, illetve a szedőt minimum 40 °C-ra kell termosztálni.

Az előállítás során Pb(II)-só esetén nem sikerült reprodukálni a megadott kitermelést, 10 % MITC-ot kaptam.

Kísérleteim közben a kémhatás fokozatosan csökkent, végül pH=2 értéket mértem. Savas közegben nagyobb mértékű a hidrolízis, ezért nátrium-hidroxid beadagolással megpróbáltam a pH értéket 6–7 között tartani. Javulást értem el, 50 % MITC-t kaptam.

A többi nehézfém-sóval hasonló módon végeztem el a bontást. Eredményeimet a 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

Metil-izotiocianát előállítása nehézfém-sók segítségével 0,2 mol N-metil-ditiokarbaminsav-nátrium-só bontásából, vizes forralás alkalmazásával

Sorsz.	Fém-só	MITC %
1.	Pb ²⁺	50
2.	Fe ²⁺	35
3.	Cu ²⁺	80
4.	Zn ²⁺	50

A táblázat adataiból látható, hogy más nehézfém-sók is alkalmasak MITC előállításra. Környezetvédelmi szempontok miatt hátérbe szorulnak a toxikus nehézfém-sók, így, bár nem a legnagyobb termelést kaptam Zn(II)-só alkalmazása esetén, a további kísérleteimhez ZnSO₄ reagenst használtam.

A metil-izotiocianát mind savas, mind lúgos közegben gyorsan hidrolizál. Kísérleteket végeztem annak vizsgálatára, hogy a pH változtatása hogyan befolyásolja az MITC termelést (2. táblázat).

2. táblázat

0,2 mol N-metil-ditiokarbaminsav-nátriumsó cink-szulfátos bontásának a pH függése vizes közegű forralás esetén

Ssz.	Adalék	Adagolás	MITC %	Megjegyzés
1.	-	-	19	irodalmi reprodukálás
2.	NaOH	ekv.	53	NaOH-beadagolás
3.	NaOH	ekv.	53	a sóban oldott NaOH
4.	NaOH	ekv.	53	2x NaOH-dal készült só
5.	H ₂ SO ₄	ekv.	19	párhuzamos adagolás a só mellett, savas;
6.	NaOH	1,5ekv.	37	lúgos közeg
7.	NaOH	> ekv.	57	pH 7
8.	NaOH	< ekv.	42	pH 4-5
9.	NaOH	> ekv.	49	pH 8-9, erős habzás
10.	CH ₃ COONa	ekv.	0	pH 6, puffer hatás
11.	Na ₂ CO ₃	ekv.	33	pH 6-7, puffer, habzás

Arra a következtetésre jutottam, hogy a reakció feltétele a semleges kémhatás. Savanyú közegben ugyanis nagy a hidrolízis, lúgos közegben pedig – a hidrolízis mellett – a keletkező cink-hidroxid erősen habzik.

A kémhatás biztosítása érdekében egyszerűsítettem a nátrium-hidroxid beadagolást. A nátrium-hidroxid párhuzamos beadagolása helyett megkíséreltem eleve a nátriumsóban feloldani a szükséges nátrium-hidroxidot. A 2. táblázatban látható, hogy nincs termelésbeli eltérés. Mivel az N-metil-ditiokarbaminsav-nátriumsóját nátrium-hidroxiddal készítettem, a só előállítását megismételtem úgy, hogy kiindulásként kétszeres mennyiségű nátrium-hidroxidot adagoltam. Így egyszerűbben állítható elő MITC. A termelés továbbra is 53 %.

Az elegy a 7–9-es pH tartományban *habzik* a legintenzívebben, valószínűleg a cink-hidroxid keletkezése miatt. Savadagolással a habzás megszüntethető. Az adagolási ütemet úgy kell tartani, hogy a pH 6–7 között mozogjon (lúgos oldatot adagolok).

A pH tartására *puffereket* is felhasználtam.

Nátrium-acetát puffer alkalmazásával feltehetőleg azért nem kaptam MITC-t, mert a termék elreagált az ecetsavval. Nátrium-karbonát alkalmazása sem hozott kellő eredményt: a reakciót nehezen tudtam irányítani, és kevés MITC-t kaptam.

A megfelelő *adagolási sorrend* megállapítására a következő kísérleteket végeztem (3. táblázat).

3. táblázat

Az adagolási sorrend hatása 0,2 mol N-metil-ditiokarbaminsav-nátrium-sójának cink-szulfátos bontására, vizes közegű forralás alkalmazásával

Ssz.	Adagolás	NaOH	MITC %	Megjegyzés
1.	Na-só + NaOH	ekv.	51	2x lúggal készült só
2.	-	-	42	Na-só + ZnSO ₄ összeöntve majd deszt.
3.	-	ekv.	22	2x lúggal készült só + ZnSO ₄ deszt., habzik
4.	NaOH	ekv.	62	pH 7
5.	NaOH	ekv.	49	pH 6
6.	ZnSO ₄	-	34	fordított adagolás
7.	ZnSO ₄ + NaOH	ekv.	21	fordított, párhuzamos adagolás
8.	Na-só + ZnSO ₄	ekv.	46	vízbe adagolás 2x lúggal készült só

A táblázat adataiból leolvasható, hogy a legjobb termelést akkor kapom, ha az adagolási sorrendet úgy választom meg, hogy a cink-szulfát és a nátriumsó oldatát összeöntöm, a pH-t 7-re állítom be, majd az elegy forralásával egyidőben 20 %-os nátrium-hidroxid oldattal biztosítom a semleges kémhatást.

Megvizsgáltam, hogy ha a *reagenseket feleslegben* alkalmazom, milyen termelést érek el. Nyomon követtem a távozó szennyvíz környezetszennyező hatását is [8,9].

20 % cink-szulfát felesleg esetén a szennyvíz cinkiontartalma 0,4 g/dm³-ről 13,6 g/dm³-re nőtt. 20 % nátriumsó felesleg esetén a szennyvíz szervesanyag-tartalma emelkedett meg (KOI 1968 mg O₂/dm³-ről 4228 mg O₂/dm³-re), (4. táblázat).

4. táblázat

Reagensfelesleg hatása a MITC termelésre 0,2 mol N-metil-ditiokarbaminsav-nátriumsójának cink-szulfátos bontásánál, vizes közegű forralás alkalmazásával

Ssz.	ZnSO ₄ /Na-só	MITC %	Megjegyzés
1.	1,2 / 1	57	Zn ²⁺ : 13,6; KOI: 1511
2.	1 / 1	53	Zn ²⁺ : 0,4; KOI: 1968
3.	0,8 / 1	49	KOI: 4228
4.	0,7 / 1	41	

Megj.: A Zn²⁺ g/dm³, a KOI mg oxigén/dm³ mértékegységben.

Megvizsgáltam a reakció nagyíthatóságát is. Az eddigi bemérések helyett 1 mol N-metil-ditiokarbaminsav-nátriumsó és 1 mol cink-szulfát reagáltatásával 71 % MITC termelést sikerült elérnem. A termelésnövekedés oka a nagyobb berendezésben megvalósított intenzívebb keveredésben kereshető.

Az N-metil-ditiokarbaminsav és származékainak nehéz-fém-sóval történő bontásánál az alábbiakat *tapasztaltam*.

- Az N-metil-ditiokarbaminsav származékok közül a nátriumsó a legaktívabb, így kísérleteimhez ezt használtam.
- A bontás legnagyobb kitermeléssel rézsók segítségével valósítható meg (81 %), azonban az élettani szempontból mérgező réz helyett a kisebb termelést (53 %) adó, de kevésbé mérgező cink-só használatát vizsgáltam.
- Cink-só felhasználásakor a legjobb termelést (62 %) cink-szulfát és N-metil-ditiokarbaminsav-nátriumsójának összeöntésével és desztillációjával értem el. A reakciót azonban nehéz kontrollálni, mivel gyakori az áthabzás. Könnyebben kivitelezhető N-metil-ditiokarbaminsav-nátriumsójának adagolása cink-só oldatba, bár a folyamat kitermelése kisebb, 57 %.
- A kétlépéses reakció egyszerű, mindössze hűthető-fűthető keverős készülék szükséges hozzá. Az előző fejezetekben ismertetett eljárásokkal szemben előnye az, hogy mivel víz az oldószer, ennek elválasztásához, regenerálásához, illetve a termék kinyeréséhez nincs szükség külön berendezésre.
- A hatékony reakcióhoz elengedhetetlen a NaOH. Megállapítottam, hogy az N-metil-ditiokarbaminsav-nátrium-sójának sóképzéséhez szükséges NaOH-on felüli – tehát összesen kétszeres – NaOH mennyiség már az előállításnál a sóba keverhető. Ezen felül adagolható még NaOH a pH 6–7 tartásához.
- A bontáshoz egyszerű, olcsó, könnyen beszerezhető vegyszereket használunk (CS_2 , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, ZnSO_4 , NaOH). A reakció vizes közegben játszódik le, ami az előzőekhez képest egyszerűbbé, olcsóbbá teszi az előállítást.
- A reakció termelése és kezelhetősége a kémhatás függvénye. Jó termelést csak pontosan semleges közegben tudtam elérni. Gyorsabb nátriumsó vagy NaOH beadagolásnál lúgos pH értéket kaptam, ami erőteljes habzáshoz vezetett. Követelmény a pontos adagolás, valamint az inhomogenitások elkerülése végett a keverés.

Az N-metil-ditiokarbaminsav nátriumsó cink-szulfátos bontására a következő *receptet* dolgoztam ki:

500 cm³-es négynyakú lombikba mérjünk be 80 g (2 mol) NaOH-ot, és keverés közben oldjuk fel 150 cm³ vízben. A kapott oldatot hűtsük vissza 10–15 °C-ra, majd keverés közben öntsünk hozzá 60,8 cm³ (1 mol) szén-diszulfidot. Lassú ütemben csepegtessünk az elegybe 88,1 cm³ (1 mol) 35 % (m/v)-os vizes metil-amin oldatot úgy, hogy közben a hőmérséklet ne emelkedjen 15 °C fölé. A csepegtetés befejezése után az oldatot egy órán át kevertessük. Ha az elegyben két fázis látható (reagálatlan szén-diszulfid), az utóreakciót folytatni kell.

2000 cm³-es, keverővel, termosztált leszálló hűtővel, termosztált szedővel és adagolóval ellátott készülékbe mérjünk be 1000 cm³ vizet, majd keverés mellett oldjunk fel benne 287,5 g kristályvizes cink-szulfátot. Hogy a keletkező cink-szulfidot könnyebben le tudjuk szűrni, adjunk hozzá 2 g Cellit adalékot. Az oldatot 130–140 °C-os olajfürdővel forráshőmérsékletig melegítjük, majd lassan beadagoljuk az elkészített N-metil-ditio-karbaminsav-nátriumsó lúgos oldatát. A pH-t folyamatos ellenőrzéssel 6–7 érték között tartjuk. (A reakció előrehaladtával lassú nátriumsó adagolás esetén az elegy kémhatása savas, gyors adagolás esetén lúgos lesz.) A pH semleges értéken tartását híg NaOH oldattal is biztosíthatjuk. A reakció során keletkező MITC a vízzel azonnal vízgőzdeszillál. Mivel a termék olvadáspontja 35 °C, ezért a hűtőt és a szedőt 40 °C-ra kell termosztálni. A desztillációt addig folytassuk, amíg a ki-desztilláló két fázist a hűtőben meg tudjuk különböztetni. A szedőben szétváló kétfázisú rendszer alsó fázisa az MITC. A termelés 71 %, a recept alapján 0,71 mol (51,8 g) MITC nyerhető.

Környezetvédelem:

Az N-metil-ditiokarbaminsav-nátriumsójának nehézfémekkel történő bontását ZnSO₄ esetében vizsgáltam részletesen.

A távozó szennyvíz *cinkion* tartalmának meghatározására komplexometriás titrálásokat végeztem.

Az adatok alapján a szennyvízben $0,4 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$ ion található. Ipari megvalósítása csak a nehézfém-tartalom csökkentése után lehetséges.

A nehézfém-tartalom meghatározása mellett elvégeztem a szennyvíz *kémiai-oxigénigényének* (KOI) meghatározását is. Megállapítottam, hogy a maradék oldat dm^3 -enként 1968 mg oxigént fogyaszt. Az előkísérletek során sem aktívszénnel, sem nátrium-hipoklorittal nem sikerült 50% -nál nagyobb mértékben csökkenteni a KOI értékét. Mivel a reakcióban keletkező szennyvíz kémiai-oxigén-igényét mindenképpen csökkenteni kell, ennek kidolgozása későbbi feladat. Ipari kivitelezés csak csökkentett KOI értékkel valósítható meg.

A reakció nagy előnye, hogy a kivitelezés vizes közegben zajlik, tehát oldószer nem szennyezi a környezetet.

Munkám célja az volt, hogy a nagyszámú metil-izotio-cianátok közül a hazai ipar számára is megfelelő előállításmódot kiválasszak, megvizsgáljam a reakció körülményeit, optimalizáljam, majd előállítási receptet adjak metil-izotiocianát előállítására.

Felhasznált irodalom

1. Ullmanns, J. X.: Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 23 153–159.
2. Beilstein: Handbuch der Organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1961, 4 77,T 338, II.579, III.157, IV.248,
3. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 9. 867-884. Georg Thieme Vlg Stuttgart 1955
4. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie 8. 125. Georg Thieme Vlg Stuttgart 1952
5. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, E/5. 835–883. Georg Thieme Vlg Stuttgart-New-York 1985
6. Delephine: Compt. Ren. 144 1126 (1915)
7. Stahl, E.: Thin-Layer Chromatography, New York 1969
8. Magyar szabvány: 260/16-82
9. Sajó István: Komplexometria MK, Budapest 1973
10. Thorn, G. D.: The dithiocarbamates and related compounds, Elsevier Publishing Co., Amsterdam - New York 1962.