



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

226939
(11) (B1)

(22) Prihlásené 09 07 82
(21) (PV 5271-82)

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 15 05 86

(51) Int. Cl.³
(C 07 C 59/68
//A 01 N 39/02

(75)

Autor vynálezu

TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc., TULEJA JURAJ ing., VANEK JURAJ ing.,
KURUC LUDOVÍT RNDr. CSc., SVITEK IMRICH ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín a zariadenie na vykonávanie tohoto spôsobu

1

Vynález sa týka spôsobu výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín kontinuálnou chloráciou vodného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny chlórnanom sodným za prítomnosti minerálnej kyseliny a zariadenia na vykonávanie tohto spôsobu.

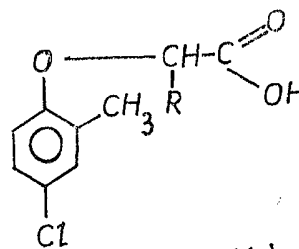
Známe sú spôsoby 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny zo sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny diskontinuálnou chloráciou chlórnanom sodným [Brit. pat. č. 729 625; USA pat. č. 2 770 652; Rak. pat. č. 193 370; Čs. aut. osv. 179 200], ktorých podmienkou je práca pri nízkych koncentráciách, z čoho vyplývajú veľké objemy a teda technologické prevedenie je obtiažne a nákladné.

Tiež je známa kontinuálna chlorácia sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny plynným chlórnom [Čs. pat. č. 91 160] nevýhoda ktorej spočíva v tom, že sa získava technický produkt s relatívne nízkym obsahom 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny a s obsahom voľných fenolov až do 9 %, počítané na 4-chlór-2-metylfenoxyoctovú kyselinu. Okrem tohto týmto spôsobom sa získavajú technické produkty obsahujúce farebné nečistoty, ktoré ich nežiadúcim spôsobom zafarbiajú do hnedo až čierna. Čiastočné zlepšenie kvality sa dá dosiahnuť do-

2

chlórovaním nezreagovaného podielu 2-metylfenoxyoctovej kyseliny chlórnanom sodným [Čs. AO č. 172 188]. Avšak ani jeden zo spôsobov kontinuálnej chlorácie sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny plynným chlórnom nedáva produkt, ktorý by vyhovoval požiadavkám FAO [FAO Specification for pesticides, Herbicides (1977)], podľa ktorých technický produkt má obsahovať minimálne 83 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny zo sumy fenoxyoctových kyselín a voľných fenolov pod 1,5 %.

Teraz se zistilo, že 4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny všeobecného vzorca I

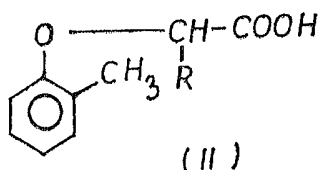


(I)

v ktorom R znamená vodík alebo metylskupinu, je výhodné vyrábať kontinuálnym spôsobom chloráciou vodného roztoku sodnej

soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny chlórnanom sodným za prítomnosti minerálnej kyseliny podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že vodné roztoky sodnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny všeobecného vzorca II



v ktorom R má už uvedený význam, chlórnanu sodného a minerálnej kyseliny sa nepretržite dávkujú do cirkulačného okruhu v ekvimolárnych pomeroch 1 : 1,2 až 1,65 : 0,75 až 1; pH reakčnej zmesi sa udržiava na hodnote 7 až 10 a teplota reakčnej zmesi má byť 15 až 35 °C.

Zistilo sa tiež, že je výhodné, ak sa pH reakčnej zmesi udržiava na hodnote 8 až 9 a teplota je 25 °C.

4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny je možné pripraviť na zariadení podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že pozostáva z dávkovacích členov pre kontinuálne dávkovanie reakčných zložiek do cirkulačného okruhu odstredivého čerpadla pre cirkuláciu reakčnej zmesi, pričom do cirkulačného okruhu je zaradený výmenník tepla a zásobník reakčnej zmesi, za ktorým je umiestnený výmenník tepla a zrážací kotol pre vyzrážanie technického produktu.

Výhoda spôsobu kontinuálnej výroby a zariadenia podľa vynálezu spočíva v tom, že sa získa jednotný technický produkt vyhovujúci kvalitatívnym požiadavkám FAO špecifikácie a zariadenie má oproti diskontinuálnemu spôsobu nepomerne vyšší výkon.

Zariadenie podľa vynálezu je schématicky znázornené na pripojenom výkrese.

Zariadenie pozostáva z dávkovacích členov 4 pre kontinuálne dávkovanie reakčných zložiek do cirkulačného okruhu, odstredivého čerpadla 1 pre cirkuláciu reakčnej zmesi, výmenníka 2 tepla cirkulačného okruhu, zásobníka 3 reakčnej zmesi, výmenníka 5 tepla a zrážacieho kotla 6 pre vyzrážanie technického produktu.

Reakčné zložky sú do cirkulačného okruhu dávkané dávkovacími členmi 4, cirkulácia reakčnej zmesi je zabezpečená odstredivým čerpadlom 1. Teplota reakčnej zmesi sa udržiava pomocou výmenníka 2 tepla cirkulačného okruhu na potrebnej hodnote. Reakčná zmes potom odteká do zásobníka 3 reakčnej zmesi, odkiaľ sa časť vracia späť do cirkulačného okruhu a časť odteká do výmenníka 5 tepla a z výmenníka 5 tepla odchádza do zrážacieho kotla 6 pre vyzrážanie technického produktu.

Uvedené príklady objasňujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do cirkulačného okruhu pozostávajúceho z 1 l štvorhrdlej banky opatrenej prepacom a bočným výpustom, odstredivého čerpadla a chladiča sa postupne počas 42 minút dávkovalo jednotlivo 3,10 kg 15,1 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny (2,5 mol), 2,08 kg 13,41 %-ného chlórnanu sodného (3,74 mol) a 0,26 kg 35,1 %-nej kyseliny chlorovodíkovej (2,5 mol), čo odpovedalo molárnym pomerom dávkovania 1 : 1,48 : 1 a zabezpečovalo udržanie pH v hraniciach 8 až 9. Teplota neprevýšila 25 °C, pričom súčasne bočným prepacom na 1 l banke odtekala reakčná zmes do 2 l banky. Reakčná zmes sa v 2 l banke premiešavala a udržiavala na teplote 22 °C a po jej naplnení odtekala bočným prepacom do zrážacej nádoby, v ktorej bolo predložené 2,8 kg 5 %-nej kyseliny chlorovodíkovej. Vznikajúci technický produkt v suspenznej forme bol premiešavaný. Takto vzniklo 8,25 kg suspenzie, z ktorej sa získalo po odstredení na odstredivke 696 g mokrého koláča technickej 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny (stanovenie GLC — plynovou chromatografiou) o zložení:

62,6 %	4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
3,1 %	2-metylfenoxyoctovej kyseliny
5,6 %	6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
0,8 %	4,6-dichlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
0,6 %	voľných fenolov, počítané na 4-chlór-2-metylfenoxyoctovú kyselinu.

Suma fenoxyoctových kyselín v produkte bola 72,1 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich 86,8 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, počítaný na 2-metylfenoxyoctovú kyselinu bol 86,9 %.

Príklad 2

Pracovný postup a navážky boli zhodné s postupom v príklade 1 s tým rozdielom, že teplota v cirkulačnom okruhu bola do 30 °C.

Získalo sa 8,2 kg suspenzie a z nej 703 g mokrého koláča o zložení:

61,1 %	4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
5,1 %	2-metylfenoxyoctovej kyseliny
5,8 %	6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
0,7 %	4,6-dichlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
0,31 %	voľných fenolov.

Suma fenoxyoctových kyselín bola 72,7 %

a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich 84,0 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny bol 85,9 %.

Príklad 3

Na aparátúre ako v príklade 1 sa postupne počas 182 minút jednotlivo dávkovalo: 10 kg 15 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny (7,97 mol), 6,78 kg 14,1 %-ného chlórnanu sodného (12,84 mol) a 1,23 kg 22 %-nej kyseliny chlorovodíkovej (7,42 mol), čo odpovedalo molárnym pomerom dávkovania 1 : 1,61 : 0,93, pri ktorom pH reakčnej zmesi sa udržiavalo v rozmedzí 7 až 10 a teplota do 24 °C. V zrážacej nádobe bolo predložené 4,35 kg 9,4 %-nej kyseliny chlorovodíkovej. Vzniklo 22,36 kg suspenzie, z ktorej sa získalo 2,7 kg mokrého koláča o zložení:

- 46,2 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 1,7 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 5,2 % 6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 1,3 % 4,6-dichlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 0,39 % voľných fenolov.

Suma fenoxyoctových kyselín bola 54,4 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich 84,9 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny bol 78,0 %.

Príklad 4

Navážky a postup boli zhodné s postupom v príklade 3 s tým rozdielom, že 2 l banka bola nahradená rúrkovým chladičom s objemom 50 ml a reakčná zmes z neho vystupovala ochladená na 20 °C.

Vzniklo 21,9 kg suspenzie, z ktorej sa získalo 2,77 kg mokrého koláča o zložení:

- 44,2 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 1,8 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 4,4 % 6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 0,7 % 4,6-dichlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 0,52 % voľných fenolov.

Suma fenoxyoctových kyselín bola 51,1 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich 86,5 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny bol 76,4 %.

Príklad 5

Na aparátúre ako v príklade 4 sa postupne počas 120 minút jednotlivo dávkovalo: 5,7 kg 15 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny (4,54 mol), 3,75 kg 14,24 %-ného chlórnanu sodného (7,17 mol) a 1,12 kg 15,45 %-nej (1,77 mol) kyseliny sí-

rovej, čo odpovedá molárnym pomerom dávkovania 1 : 1,58 : 0,39. V zrážacej nádobe bolo predložené 3,5 kg 10 %-nej kyseliny sírovej. Vzniklo 14,01 kg suspenzie, z ktorej sa získalo 1,36 kg mokrého koláča o zložení:

- 51,3 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 1,5 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 4,5 % 6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 0,8 % 4,6-dichlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 0,55 % voľných fenolov.

Suma fenoxyoctových kyselín bola 58,1 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich 88,3 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny bol 76,5 %.

Príklad 6

Na aparátúre ako ukazuje výkres so schématom, kde zásobník 3 reakčnej zmesi bol odstránený a výmenník 5 bol rúrkový chladič, sa postupne počas 58 minút jednotlivo nadávkovalo: 2,99 kg 16,28 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny (2,67 mol) 1,79 kg 13,36 %-ného chlórnanu sodného (3,21 mol) a 1,03 kg 7,55 %-nej kyseliny chlorovodíkovej (2,13 mol), čo odpovedalo molárnym pomerom dávkovania 1 : 1,2 : 0,8, pri teplote neprevyšujúcej 20 °C. V zrážacej nádobe bolo predložené 1,35 kg 8,15 %-nej kyseliny chlorovodíkovej. Vzniklo 7,16 kg suspenzie, z ktorej sa získalo 695 g mokrého koláča o zložení:

- 56,2 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 4,9 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 3,3 % 6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
- 0,78 % voľných fenolov.

Suma fenoxyoctových kyselín bola 64,4 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich 87,3 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny bol 74,0 %.

Príklad 7

Na aparátúre sa ako v príklade 1 postupne počas 48 minút jednotlivo nadávkovalo: 4,03 kg 12,54 %-nej sodnej soli 2-(2-metylfenoxy)propiónovej kyseliny (2,5 mol), 2,08 kg 13,43 %-ného chlórnanu sodného (3,75 mol) a 0,73 kg 10 %-nej kyseliny chlorovodíkovej (2,0 mol), čo odpovedalo molárnym pomerom dávkovania 1 : 1,5 : 0,8. Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Vzniklo 9,3 kg suspenzie, z ktorej sa získalo 670,3 g mokrého koláča o zložení:

- 58,2 % 2-(4-chlór-2-metylfenoxy)propiónovej kyseliny

3,3 % 2-(2-metylfenoxy)propiónovej kyseliny
 3,6 % 2-(6-chlór-2-metylfenoxy)propiónovej kyseliny
 0,48 % voľných fenolov.

Suma fenoxypriónových kyselín bola 65,1 % a podiel 2-(4-chlór-2-metylfenoxy)propiónovej kyseliny z nich 89,4 %. Výťažok 2-(4-chlór-2-metylfenoxy)propiónovej kyseliny bol 72,7 %.

Príklad 8

Do cirkulačného okruhu pozostávajúceho z 10 l skleneného kotlíka opatreného prepádcom a bočným výpustom, odstredivého čerpadla a výmenníka tepla sa postupne počas 360 minút jednotlivo dávalo: 143,4 kg 17,32 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny (0,132 kmol), 161,0 kg 9,76 %-ného chlórnanu sodného (0,211 kmol) a 38,7 kg 10 %-nej kyseliny chlorovodíkovej (0,106 kmol), čo odpovedalo molárnym pomerom dávkovania 1 : 1,6 : 0,8, pri teplote neprevyšujúcej 24 °C a pH v rozmedzí 8 až 9. Reakčná zmes z cirkulačného okruhu odtiekala do 20 l skleneného kotlíka opatreného duplikátorom, chladená ría 24 °C za súčasného premiešavania, odkiaľ po naplnení ďalej do zrážacieho 400 l kotla. V 400 l kotli bolo predložené 23,2 kg 30,7 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a 51 kg vody. Vznikajúci technický produkt v suspenznej forme bol premiešavaný. Vzniklo 417,3 kg suspenzie, z ktorej sa odstredením získalo 39,6 kg mokrého koláča o zložení:

54,4 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny

2,0 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny
 5,6 % 6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
 0,66 % voľných fenolov.

Suma fenoxyoctových kyselín bola 62,0 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich 87,7 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny bol 81,1 %.

Príklad 9

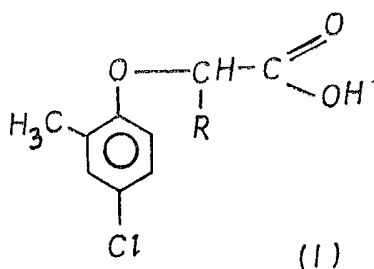
Na zariadení ako v príklade 8 sa postupne počas 306 minút jednotlivo dávalo: 143,4 kg 17,32 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny (0,132 kmol), 123,7 kg 11,92 %-ného chlórnanu sodného (0,198 kmol) a 86,6 kg 5 %-nej kyseliny chlorovodíkovej (0,119 kmol), čo odpovedalo molárnym pomerom dávkovania 1 : 1,5 : 0,9; pH sa udržiavalo v rozmedzí 8 až 9. Do zrážacieho kotla sa predložilo 23,2 kg 30,7 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a 50 kg vody. Vzniklo 426,9 kg suspenzie, z ktorej sa získalo 34,2 kg mokrého koláča o zložení:

59,1 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
 4,7 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny
 6,4 % 6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny
 0,5 % voľných fenolov.

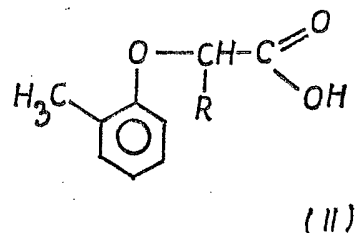
Suma fenoxyoctových kyselín bola 70,2 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich 84,1 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny bol 76,33 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín všeobecného vzorca I



chloráciou vodného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyalkánových kyselín, v ktorom R znamená vodík, alebo metylskupinu, chlórnanom sodným za prítomnosti minerálnej kyseliny, vyznačujúci sa tým, že vodné roztoky sodnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny všeobecného vzorca II



v ktorom R má už uvedený význam, chlórnanu sodného a minerálnej kyseliny sa kontinuálne dávkujú do cirkulačného okruhu v ekvimolárnych pomeroch 1 : 1,2 až 1,65 : 0,75 až 1, pričom pH sa udržiava na hodnote 7 až 10, s výhodou 8 až 9 a teplote reakčnej zmesi na hodnote 15 až 35 °C.

2. Zariadenie na vykonávanie spôsobu výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín

lín podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že pozostáva z dávkovacích členov (4) pre kontinuálne dávkovanie reakčných zložiek do cirkulačného okruhu, odstredivého čerpadla (1) pre cirkuláciu reakčnej zmesi, pričom

do cirkulačného okruhu je zaradený výmenník (2) tepla a zásobník (3) reakčnej zmesi, za ktorým je umiestnený výmenník (5) tepla a zrážací kotol (6) pre vyzrážanie technického produktu.

1 list výkresov

