



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

268 595

(21) PV 1770-88.s
(22) Prihlášené 18 03 88

(40) Zverejnené 14 08 89
(45) Vydané 31 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 251/50

(75)
Autor vynálezu

MLYNÁR JAROMÍR ing.,
DOLEŽEL PAVEL ing., BRATISLAVA,
ŠPLHÁČEK ROMAN ing., PEZINOK,
KOPINIČ VLADIMÍR ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy 2-chlór-4-etylaminó-6-
-izopropylaminó-1,3,5-triazínu

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy 2-chlór-4-etylaminó-6-izopropylaminó-1,3,5-triazínu kontinuálnou dvojstupňovou reakciou kyanúrchloridu s alkylaminmi pri teplote 10 °C až 50 °C v prvom reakčnom stupni a pri teplote 20 °C až 80 °C v druhom reakčnom stupni, v prítomnosti činidla viažúceho chlorovodík. V prvom stupni sa nechá reagovať kyanúrchlorid a izopropylaminom za izotermických podmienok, oddelí sa vodná fáza, organická fáza sa v druhom stupni nechá reagovať s etylaminom v adiabatickom režime a konečný produkt sa z reakčnej zmesi izoluje známym spôsobom. Riešenie je možné využiť v chemickom priemysle a výsledný produkt v poľnohospodárstve.

Vynález sa týka spôsobu prípravy 2-chlór-4-etyl-amino-6-izopropyl-amino-1,3,5-triazínu kontinuálne dvojstupňovou reakciou kyanurchloridu s alkylaminmi. Uvedená zlúčenina sa používa v poľnohospodárstve ako herbicidy.

Z literatúry sú známe rôzne spôsoby jeho prípravy. V IT 1586 7 849 je opísaný spôsob prípravy 2-chloro-4-etyl-amino-6-izopropyl-amino-1,3,5-triazínu /atrazínu/ v jednom alebo v dvoch trubkových reaktoroch pri teplote v prvom stupni 30 až 90 °C a v druhom stupni pri teplote - 20 až + 50 °C, v druhom stupni pri teplote 10 až 90 °C za prítomnosti amoniaku ako činidla viažúceho kyselinu v bezvodom prostredí.

V CS 194 827 je opísaný spôsob prípravy 2-chloro-4,6-dialkyl-amino-s-triazínov pri teplote 90 až 200 °C, tlaku 0,1 až 1,0 MPa v prvom stupni a pri teplote 40 až 100 °C, za normálneho tlaku a za 100 %-ného nadbytku príslušného alkylaminu v druhom stupni. CS 174 107 chráni spôsob prípravy reakciou kyanurchloridu s amoniakom alebo aminom v zmesi vody a organického rozpúšťadla čiastočne rozpustného vo vode, vriaceho pri teplote 50 až 120 °C, inertného voči reakčným zložkám. Reakcia sa uskutočňuje diskontinuálne, adiabaticky, v rozmedzí - 4 až + 60 °C.

V CS 163 216 je opísaný spôsob prípravy mono-alkyl-amino-derivátov-s-triazínu aspoň dvojstupňovou reakciou, v prvom stupni pri teplote - 5 až + 60 °C, pričom hydroxid alkalickeho kovu viažúci kyselinu sa do prvého stupňa pridáva v množstve až 97 % potrebného množstva a zvyšok sa rozdelí do ďalších reakčných stupňov.

Podľa CS 156 446 sa mono-alkyl-amino-derivát-s-triazínu pripravuje adiabaticky, pričom alkylamin a činidlo viažúce kyselinu sa pridávajú naraz, zmiešané v jednom prúde.

Známe sú aj ďalšie postupy prípravy bez organického rozpúšťadla, v prostredí vody resp. vodného roztoku anorganickej soli.

Všetky uvedené postupy majú určité špecifické nevýhody. Pri spôsoboch s použitím organického rozpúšťadla vzniká dvojfázová sústava, pričom vodná fáza z prvej aminácie sa neoddeľuje a v ďalšom postupe predstavuje jalovú zložku sústavy zapríčínujúcu energetické straty pri ohrievaní a doprave; okrem toho, pretože obsahuje chlorid alkalickeho kovu resp. chlorid amónny, zvyšuje znečistenie produktu a vyžaduje dôkladnejšie premývanie produktu pri filtrácii.

Spôsoby bez použitia organického rozpúšťadla majú v dôsledku zhoršeného prestupu hmoty a tepla v suspenziách dlhú reakčnú dobu a výťažok produktu max. 92 %.

Nevýhodou diskontinuálnych spôsobov je ich zvýšená pracnosť a dlhšia celková reakčná doba, spôsobená medzioperačnými manipuláciami s médiami.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy 2-chlór-4-etyl-amino-6-izopropyl-amino-1,3,5-triazínu /atrazínu/ kontinuálnou dvojstupňovou reakciou kyanurchloridu s alkylaminmi pri teplote 10 °C až 50 °C v prvom reakčnom stupni a pri teplote 20 °C až 80 °C v druhom reakčnom stupni, v prítomnosti činidla viažúceho chlorovodík podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že v prvom stupni sa nechá reagovať kyanurchlorid s izopropylaminom za izotermických podmienok, oddelí sa vodná fáza a organická fáza sa v druhom stupni nechá reagovať s etylénom v adiabatickom režime. Konečný produkt sa z reakčnej zmesi izoluje známym spôsobom - azeotropickou destiláciou sa odstráni organické rozpúšťadlo, suspenzia sa odfiltruje a vysuší.

Spôsob prípravy atrazínu podľa vynálezu má oproti predchádzajúcim spôsobom viaceré výhody.

Izotermickým vedením prvého stupňa sa obmedzuje rozpúšťanie organického rozpúšťadla vo vode, čo sa pri oddelení fáz v deličke prejaví nižším obsahom rozpúšťadla vo vode, nižšími nákladmi na čistenie odpadovej vody a nižšími stratami rozpúšťadla. Oddelením vodnej fázy za prvým stupňom sa znížia energetické náklady na dopravu, príkon miešadiel v aparátoch za deličkou, znížia sa nároky na veľkosť aparátov, zníži sa celkový obsah solí v systéme a tým aj znečistenie produktu, čo sa prejaví v znížení nákladov na jeho

premývanie. Podstatne sa však zníži spotreba energie pri destilácii organického rozpúšťadla zo zmesi - v samostatnom adiabaticky vedenom druhom reakčnom stupni sa teplota zvýši o vyššiu hodnotu ako v postupoch bez oddelenia vodnej fázy, pretože teplo, ktoré by sa spotrebovalo na ohriatie tejto zložky sa využije na ohriatie celého systému a pri azeotropickej destilácii organického rozpúšťadla zo systému je potrebné dodať množstvo tepla zmenšené o teplo potrebné na ohriatie oddelenej vodnej fázy. Pri pomerne vysokej tepelnej kapacite vody sa jedná o významné položky.

Adiabatické vedenie druhého stupňa sa takisto prejavuje energetickými úsporami, pretože uvoľnené reakčné teplo sa využije na ohrev reakčnej zmesi a tým aj na destiláciu organického rozpúšťadla. Zvýšenie teploty v druhom reakčnom stupni vedie aj ku zvýšeniu reakčnej rýchlosti a k vyššiemu mernému výkonu reaktora.

Uvedený príklad ilustruje, ale neobmedzuje predmet vynálezu.

Príklad

2-chlór-4-etyl-amino-6-izopropyl-amino-1,3,5-triazín bol pripravený v laboratórnych modelových podmienkach v kontinuálnej linke, pozostávajúcej z miešaného reaktora pre prvý stupeň, deličky fáz a z miešaného reaktora pre druhý stupeň. Reaktor 1. stupňa bol chladiený vodným kúpeľom na 20 °C, reaktor 2. stupňa bol zaizolovaný proti stratám tepla.

Do temperovaného reaktora 1. stupňa sa čerpadlami dávkoval 17,5 X-ný roztok kyanúrchloridu v toluéne v množstve 568 ml/h a zmes 20 X-ného vodného roztoku izopropylamínu a 10 X-ného NaOH v celkovom množstve 331 ml/h/molový pomer NaOH : izopropylamínu = 1,01 : 1/. Dávkovanie surovín bolo riadené požiadavkou.

$$\dot{n}_{KC} : \dot{n}_{IPA} : \dot{n}_{ETA} = 1 : 1 : 1$$

$\dot{n}_{KC/IPA, ETA}$ = počet mólov kyanúrchloridu /izopropylamínu, etylamínu/ za hodinu

Stredná zdržná doba zmesi v reaktore 1. stupňa bola 60 minút. Zreagovaná zmes postupovala do deličky fáz, kde sa kontinuálne oddeľovala vodná fáza od toluénovej. Z vodnej fázy sa pravidelne odoberali vzorky na stanovenie obsahu toluénu a izopropylamínu. Toluénová fáza, obsahujúca reakčný medziprodukt, prepadala do reaktora druhého stupňa, kam sa dávkovala aj zmes 20 X-ného vodného roztoku etylamínu s NaOH. Izolovaný reaktor sa ohrieval reakčným teplom, jeho teplota sa ustálila na cca 60 °C. Doreagovaná reakčná zmes prepadala do zásobníka produktu. Vzorky sa odoberali aj z reakčnej zmesi z posledného reaktora, izoloval sa z nich produkt oddestilovaním toluénu vo forme azeotropu toluén - voda pri cca 80 °C, vodná suspenzia produktu sa ochladila, produkt sa odfiltroval a vysušil. Stanovil sa v ňom obsah atrazínu, 2-chlór-4,6-diizopropyl-amino-1,3,5-triazínu /propazín/ a 2-chlór-4,6-dietyl-amino-1,3,5-triazínu /simazín/.

Priebeh pokusu a výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka

Čas/min.	Reaktor 1. stupňa	Reaktor 2. stupňa	Zloženie produktu			Zloženie vodnej fázy	
			% atrazínu	% propazínu	% simazínu	% izopropyl- amínu	% tolué- nu
0	26,5	25					
30	29	25					
60	21	25					
90	18,5	25					
120	16,8	25					
150	16,5	25					
180	16,5	54,8					
210	16,5	63					
240	13	57					
270	16,5	54					
300	17	42					
330	17	49					
360	17	56					
390	20	58					
420							
ustalovanie podmienok							
870	18	52,2	95,18	1,59	2,15	0,12	0,0018
900	18	57,5					
930	18,5	56	96,59	1,57	3,57	0,10	0,023
960	18,5	53,5					
990	18,5	56	95,04	1,13	3,65	0,074	0,014
1 020	18,5	53,5					
1 050	18,3	55,3	94,90	0,62	3,70	0,072	0,0056
1 080							
1 110	18,0	52,5	94,37	0,83	3,09	0,069	0,016
1 140	18,5	50,5					
1 170	18,5	44,5	97,51	0,46	4,39	0,081	0,0011
1 200	19,2	47,5					
1 230	19,5	59	95,14	0,54	4,27	0,091	0,0020
1 290	19,5	51,7	94,76	0,43	4,99	0,11	0,0010
1 320	19,5	54,6					
1 350	19,5	52,5	95,69	0,79	4,04	0,13	0,0050

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy 2-chlór-4-etylamino-6-izopropylamino-1,3,5-triazínu kontinuálnou dvoj-stupňovou reakciou kyanúrchloridu s alkylamínmi pri teplote 10 °C až 50 °C v prvom reakčnom stupni a pri teplote 20 °C až 80 °C v druhom reakčnom stupni, v prítomnosti činidla viažúceho chlórrovodík, vyznačujúci sa tým, že v prvom stupni sa nechá reagovať kyanúrchlorid s izopropylamínom za izotermických podmienok, oddeli sa vodná fáza, organická fáza sa v druhom stupni nechá reagovať s etylamínom v adiabatickom režime a konečný produkt sa z reakčnej zmesi izoluje známym spôsobom.