



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

252360
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 155/06

[22] Prihlášené 05 10 84
[21] (PV 7545-84)

[40] Zverejnené 15 01 87

[45] Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing., KUBALA VOJTECH ing.,
LŮČANSKÝ DUŠAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob kontinuálnej prípravy vodonerozpustných solí 1,2-etán-bis-
-ditiokarbamidovej kyseliny

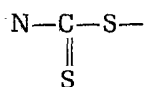
1

2

Riešenie sa týka spôsobu kontinuálnej prípravy vodonerozpustných solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny reakciou vodorozpustnej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny s vodorozpustnou soľou mangánu, zinku alebo meďi vo vodnom prostredí pri teplote 10 až 70 °C. Vodné roztoky reakčných zložiek sa súbežne dávajú do reakčného prostredia, tvoreného reakčným produktom a reakčnými zložkami, s pH 5,0 až 11,5, obsahom vody 52 až 87 % hmotnostných, pričom stredná doba zotrvania reakčnej zmesi v reakčnej zóne je $2 \cdot 10^2$ až $3 \cdot 10^4$ sekúnd a intenzita miešania reakčnej zmesi je charakterizovaná Reynoldsovým kritériom, pre ktoré platí, že $Re_M > 1,5 \cdot 10^3$ K. Riešenie je možné využiť v súvislosti s priemyselnou výrobou agrochemikálií ako sú fungicídy, fumiganty, nematocídy, moridlá na suché morenie semien, inhibítory nitrifikácie, ďalej gumárenských chemikálií, humánných a veterinárnych terapeutík, inhibítorov mikrobiálnej korózie kovov, chemických reagentov a pod.

Vynález sa týka spôsobu kontinuálnej prípravy vodnorozpustných solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny.

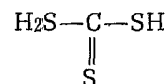
Viacere organické zlúčeniny síry, obsahujúce skupinu:



patra medzi dnes už tradične vyrábané a používané agrochemikálie ako sú napríklad mnohé významné fungicídy (NABAM, AMBAM, MANEB, ZINEB, MANKOZEB, FERBAM, TERBAM, MARBAM, ZIRAM, PROPINEB, MEZINEB, METIRAM, FORE, MANZATE, NEMISPOR, SANDOZEBE, DUMATE, ZIMAN, MANCOZAN, TRIZINAM, VONDOZEB, ZINAMIX, TURBO, KARAMATE, DICAMATE, KASCADE), fumiganty (VAPAM), nematocídy (MYLON), moridlá na suché morenie semien (THIRAM,

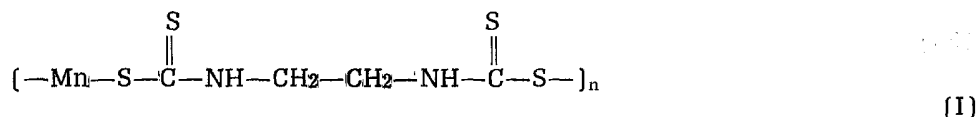
resp. THIURAM). Niektoré zo zlúčenín tohoto typu našli využitie tiež ako inhibítory nitrifikácie, premyselné fungicídy, gumárenské chemikálie, humánne a veterinárne terapeutiká, inhibítory mikrobiálnej korózie kovov, chemické-analytické reagenty a podobne.

Ich hlavnými predstaviteľmi sú ditiokarbamidany (ditiokarbamáty) odvodené od hypotetickej kyseliny ditiokarbamidovej:

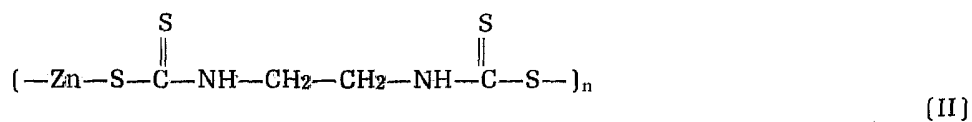


Náhradou vodíkov amínoskupiny alkylmi a vodíkov ditiokarboxylovej skupiny kovom sa obvykle významne ovplyvňuje agrochemická účinnosť týchto látok.

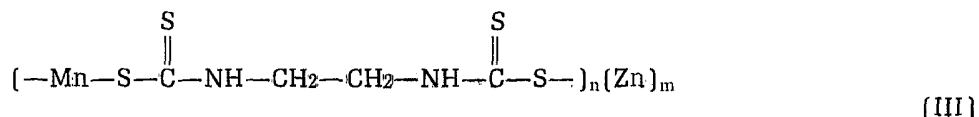
Medzi najdôležitejšie fungicídy ditiokarbamátového typu patrí MANEB (1,2-etán-bis-ditiokarbamát manganatý) (I)



ZINEB (1,2-etánbisditiokarbamát zinočnatý) (II)

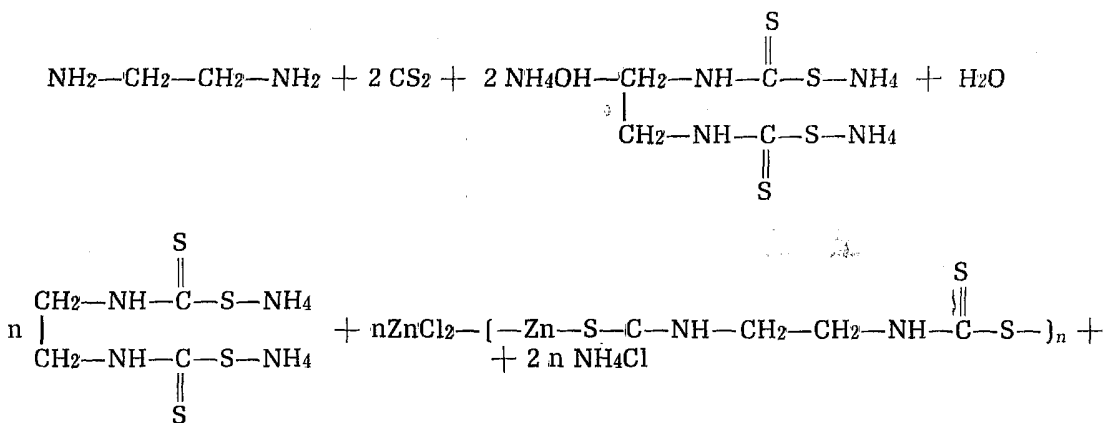


MANKOZEB (koordinačná zlúčenina zinočnatého katiónu s 1,2-etánbisditiokarbamátom manganatým) (III)



Pri značnom zjednodušení možno uviesť, že ich príprava prebieha v dvoch stupňoch. V prvom reakcii 1,2-etándiamínu (etyléndiamínu), sírouhlíka a príslušnej alkálie (NH_3 , NaOH , KOH) vo vodnom prostredí

vzniká príslušná vodorozpustná soľ kyseliny 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej, ktorá sa v nasledujúcom stupni zráža manganatým a/alebo zinočnatým iónom, najčastejšie vodným roztokom síranu alebo chloridu.

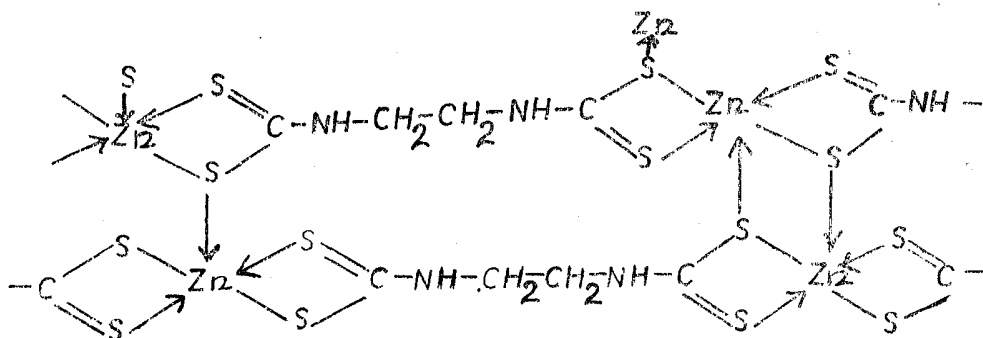


Dvojsodná soľ 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny (NABAM), prvá zo synteticky pripravených bisditiokarbamátov, bola po prvý krát pripravená v laboratóriách firmy Rohm and Haas Co. v roku 1953 HESTERom. Niekoľko rokov neskôr HESTER a HILL (USA pat. č. 2 317 765) a tiež DIMOND, HEUBERGER a HORSFALL (Phytopathology, 1943, 33, 1 095) opísali fungicídne vlastnosti týchto zlúčenín. Tieto dve zistenia mali rozhodujúci význam pre rozvoj 1,2-etán-bis-ditiokarbamátov ako najrozšírenejších fungicídov organickej povahy používaných v poľnohospodárskej praxi. História ich vývoja uvádzajú vo svojom prehľade MOREHART a GROSSAN (Agricultural Experiment

Station, University of Delaware, Bulletin No. 357, 1965).

Na rozdiel od NABAMu, ktorý je dobre rozpustný vo vode, z ktorej ho možno i kryštalizovať vo forme definovanej zlúčeniny (t. t. 80–81 °C), štruktúra MANEBu, ZINEBu a MANKOZEBu nie je dnes ešte úplne objasnená. Podľa najnovších štúdií tieto majú polymérny charakter, čím sa vysvetľuje aj ich veľmi slabá rozpustnosť vo vode.

VONK (Decomposition of bisditiocarbamates and their metabolism by plants and microorganisms. Dizertačná práca, Utrecht, apríl 1975) predpokladá napr. u ZINEBu takúto polymérno-koordinačnú štruktúru:



Prípravou kovových solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny, najmä MANEBu, ZINEBu a MANKOZEBu, sa zapodieva viacerými odbornými publikáciami a patentov. Možno z nich uviesť napríklad tieto: USA pat. č. 2 504 404, 2 855 418, 2 974 156, 3 379 610, 3 497 598, 3 856 836, 4 217 293, Francúzske pat. č. 1 158 574 a 1 234 005, Britský pat. č. 1 107 568, NSR pat. č. 2 710 469 a Belgický pat. č. 890 669. V nich opisované vsádzkové spôsoby prípravy sa líšia podmienkami prípravy ako napríklad: druhom použitej vodorozpustnej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny ako i druhom vodorozpustnej soli mangánu a/alebo zinku používanej na zrážanie, poradím pridávania reagujúcich zložiek, ich koncentráciou, hodnotou pH reakčnej zmesi, teplotou, druhom používaných stabilizujúcich a iných prísad, spôsobom separácie reakčnej zmesi, spôsobom sušenia produktu a podobne.

Ako uvádza NEWSOME (Ethylenebisditiocarbamates and Their Degradation Products-Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. XI, Academic Press, Inc. 1980) deriváty 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny sú pomerne málo stabilné.

Medzi produktami rozkladu boli identifikované:

etyléntiomočovina ($C_3H_6N_2S$),
etylénmočovina ($C_3H_6N_2O$),
2-imidazolín ($C_3H_6N_2$),
etyléntiurammonosulfid ($C_4H_4N_2S_3$),
etylénbis-izotiokyanát ($C_4H_4N_2S$)

a niektoré ďalšie. (LUDWIG, R. A. — THORN, G. D. — UNWIN, C. H.: Can. J. Bot. 1955, 33, s. 42–59; CZEGLEDI-JANKO, G.: J. Chromatog. 1967, 31, s. 89–95). Ako ukázali vo svojej publikácii BONTROYAN a LOOKER (J. Agric. Food Chem. 1973, 21, s. 338–341) MANEB sa javí byť menej stabilný než produkty obsahujúce zinok.

ENGST a SCHNAAK (Z. Lebenam.-Unters. Forsch. 1967, 134, s. 216–221) a tiež HYLIN (Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1973, 10, 227–233) zistili, že rozkladom MANEBu vo vodnom prostredí vznikajú takmer všetky z už uvedených zlúčenín.

Viacere z vedľajších nežiadúcich produktov môže vznikáť v reakčnej zmesi už pri príprave kovových solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny a to najmä vtedy keď sú pre priebeh vedľajších reakcií vytvorené priaznivé podmienky. THORN a LUDWIG (J. Appl. Chem. 1962, 12, s. 90–92) napríklad uvádzajú, že účinkom vzdušného kyslíka na vodné roztoky NABAMu v prítomnosti NH_4^+ -solí (katalytický účinok) vzniká etyléntiurammonosulfid a etyléntiomočovina. Rovnaké látky identifikovali vo vodných suspenziách MANEBu i ENGST a SCHNAAK (Z. Lebenam.-Unters. Forsch. 1970, 143, s. 99). Títo autori navyše určili v uvedenom systéme prítomnosť etyléntiuramdisulfidu.

Prítomnosť etylénmočoviny v reakčných zmesiach pri príprave ZINEBu, MANEBu a MANKOZEBu potvrdil tiež BONTROYAN a spo-

lupracovníci (J. Ass. Offic. Anal. Chem., 1972, 55, s. 923).

S cieľom inhibovať tvorbu nežiadúcich vedľajších produktov v procese výroby ditiokarbamidov a stabilizovať reakčné produkty bolo v uplynulom období patentovaných celý rad zlúčenín. Sú to najmä tieto: siričitan sodný alebo vápenatý (USA pat. č. 2 665 285), hexametyléntetramín-urotropín (NSR pat. č. 1 113 607; USA pat. č. 2 974 156; Francúzsky pat. č. 1 234 005), prídavok rôznych kovových solí (Holandský pat. číslo 288 639); 1,3,5-tris(kyanometyl)hexahydrotriazín a/alebo dinitrózo-pentametyléntetramín (Britský pat. č. 1 119 029), o-, m-, alebo p-fenyléndiamín (Francúzsky patent číslo 1 374 622), paraformaldehyd (Francúzsky pat. čís. 1 344 342; USA pat. čís. 4 217 293), formaldehyd (USA patent číslo 3 856 836 a 4 217 293) a tiež niektoré ďalšie.

Podľa niektorých zahraničných prác v snahe prehĺbiť polymérny charakter štruktúry kovových solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny, najmä MANEBu, a tým zvýšiť stabilitu týchto zlúčenín, odporúča sa pri ich príprave používať koncentrované roztoky všetkých reakčných zložiek.

Teraz sa zistilo, že prevažnú väčšinu nedostatkov už uvedených spôsobov výroby je možné odstrániť kontinuálnou prípravou, vodonerozpustných solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny, najmä manganatej, zinočnatej a meďnatej, reakciou vodorozpustnej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny s vodorozpustnou solou mangánu, zinku alebo medi vo vodnom prostredí pri teplote 10 až 70 °C spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že vodné roztoky reakčných zložiek sa súbežne dávajú do reakčného prostredia, tvoreného reakčným produktom a reakčnými zložkami, s pH 5,0 až 11,5, obsahom vody 52 až 87 % hmot., pričom stredná doba zotrvania reakčnej zmesi v reakčnej zóne je $2 \cdot 10^2$ až $3 \cdot 10^4$ s a intenzita miešania reakčnej zmesi je charakterizovaná Reynoldsovým kritériom, pre ktoré platí

$$\frac{Re_M}{K} = \frac{n \cdot d(D - d) \cdot \rho}{\eta} > 1,5 \cdot 10^3$$

kde

Re_M je Reynoldsovo kritérium pre miešanie

K je súčiniteľ závislý od rozdelenia rýchlostí v prstencovom priereze medzi stenou nádoby a miešadlom

n je frekvencia otáčania miešadla (s^{-1})

D je priemer nádoby (m)

d je priemer miešadla (m)

ρ je hustota reakčnej zmesi v reakčnom prostredí ($kg \cdot m^{-3}$)

η je dynamický súčiniteľ viskozity reakčnej zmesi v reakčnom prostredí ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$).

Pre príkon použitého miešadla (N) na

jednotku objemu miešanej reakčnej zmesi (V) platí, že $N/V > 10^2 kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-3}$). Miešanie reakčnej zmesi v reakčnom prostredí sa prípadne uskutočňuje tak, aby sa v reakčnom prostredí popri homogenizácii dosahovala i dispergácia tuhých, zrážacou reakciou vznikajúcich častíc. Do reakčného prostredia sa prípadne vnášajú tiež látky vyznačujúce sa povrchovo aktívnou účinnosťou a/alebo ochranné koloidy a/alebo látky zvyšujúce chemickú stabilitu produktu.

Ďalej uvádzané príklady ilustrujú, avšak v žiadnom prípade neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Za účelom laboratórneho štúdia kontinuálneho spôsobu prípravy manganatej soli kyseliny 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej v zmysle vynálezu, bola zostavená celosklenená aparátúra pozostávajúca z dvoch kaskádovite uložených miešaných sklenených reaktorov, pričom celkový objem každého z nich bol $1500 cm^3$ (pracovný — funkčný objem určený výškou bočného prepadu reakčnej zmesi bol $1200 cm^3$). Reaktory mali priemer 120 mm, pričom priemer dvojlistového skleneného miešadla, ktoré bolo súosovo zainštalované do každého z reaktorov, bol 55 mm. Miešadlá boli poháňané elektromotormi, pričom nastavená frekvencia otáčania miešadiel bola 900 otáčok $\cdot min^{-1}$. Oba reaktory boli opatrené spätnými chladičmi, cez ktoré bolo zabezpečené ich zavzdušnenie a tiež sklenenými ortuťovými teplomermi. Prvý — vyššie uložený z členov reaktorovej kaskády bol opatrený sklenenými rúrkovými prívodmi reagujúcich zložiek, ktoré ústili pod hladinu reakčnej zmesi v tesnej blízkosti miešadla a elektródovým párom (sklenená a nasýtená kalomelová elektróda), slúžiacim na nepretržitú registráciu pH reakčnej zmesi.

Vyššie umiestnený reaktor bol pomocou bočného prepadu reakčnej zmesi spojený s druhým členom reaktorovej kaskády. Do druhého miešaného reaktora ústil prívod vodného roztoku formaldehydu dávkovaného do systému za účelom chemickej stabilizácie produktu. Oba miešané reaktory pracovali pri teplote miestnosti. Reakčný produkt vo forme vodnej suspenzie voľne odtiekal cez bočný prepád druhého člena reaktorovej kaskády.

Do prvého člena reaktorovej kaskády sa pomocou dávkovacích peristaltických čerpadiel zo zásobníčkov umiestnených na váhach dávkovalo priemerne $0,1728 g \cdot s^{-1}$ vodného roztoku amónnej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny [$C_4H_6N_2S_4(NH_4)_2$], obsahujúcej 39,62 hmot. perc. účinnej látky a ďalej priemerne $0,1151 gramu \cdot s^{-1}$ vodného roztoku síranu manganatého, ktorý obsahoval 13,26 hmot. % Mn.

Počas zrážania pohybovala sa teplota reakčnej zmesi v prvom reaktore od 27 do 29 stupňov Celsia a pH kolísalo v závislosti od zmien dávkovaných množstiev reagujúcich roztokov od 7,2 do 8,8. K reakčnej zmesi, ktorá mala charakter dobre tečúcej vodnej suspenzie žltej farby, sa v druhom miešacom reaktore prídával 37 % vodný roztok formaldehydu v množstve odpovedajúcom 0,133 hmot. dielov HCOH na 100 hmot. dielov reakčnej zmesi.

Priemerná doba zotrvania reakčnej zmesi v kaskáde miešaných reaktorov bola $10,17 \cdot 10^5$ sekúnd. Reynoldsovo kritérium pre miešanie pre podmienky pokusu v oboch členoch kaskády dosahovalo hodnoty blízke:

$$\frac{Re_M}{K} = \frac{n \cdot d(D - d) \cdot \rho}{\eta} =$$

$$= \frac{15 \cdot 0,055 (0,12 - 0,055) \cdot 1220}{0,042} = 1557,7$$

Popísaným spôsobom získaná suspenzia manganatej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny vo vodnom roztoku síranu amónneho sa dekantáciou a následnou dehydratáciou spracovala na bezvodý MANEB, ktorý sa ďalej používal na prípravu zinočnatého komplexu manganatej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej soli (MANCOZEB).

Príklad 2

Kontinuálny spôsob prípravy zinočnatej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny podľa vynálezu bol overovaný na modelovej aparátúre s použitím zahľteného prietochného reaktora s krídlovým miešadlom a dvoma dispergačnými miešadlami pílového typu umiestnenými na spoločnej súsovo uloženej hriadieli. Vnútorňý priemer rýchlomiešača bol 125 mm pričom jeho objem po odvod reakčnej zmesi riešený prepadom bol 7560 cm^3 . Ku dnu rýchlomiešača v tesnej blízkosti miešadla ústili rúrky slúžiace na prívod reagujúcich zložiek — vodného roztoku 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu sodného a vodného roztoku 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu sodného a vodného roztoku ZnSO_4 . Priemer miešadiel bol 85 mm, pričom tieto sa otáčali frekvenciou 900 otáčok/min. Do rýchlomiešača v blízkosti prepadového otvoru reakčnej zmesi boli zainštalované elektródy na potenciometrické snímanie pH reakčnej zmesi a tiež sklenený teplomer.

Pomocou dávkovacích peristaltických (hadicových) čerpadiel od fy. Bachofen sa z polyetylénových zásobníkov umiestnených na váhach, pomocou zabudovaných rúrkových prívodov do rýchlomiešača dávkovalo priemerne $1,8701 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ vodného cca 34,9 percentného roztoku 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu sodného ($\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4\text{N}_2\text{Na}_2$), ktorý sa pripravil rozpustením 49,66 % kryštalického $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ v 49,79 % destilovanej

vody a stabilizáciou takto pripraveného roztoku prídavkom 0,55 % vodného cca 37 % roztoku formaldehydu. Druhým prívodom sa priemerne dávkovalo $1,8713 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ vodného cca 22% roztoku ZnSO_4 , ktorý bol pripravený rozpustením 39,16 hmot. dielov kryštalického $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v 60,84 hmot. dieloch destilovanej vody.

Pri teplote roztoku sodnej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny 29°C a teplote vodného roztoku ZnSO_4 20°C ustálila sa teplota reakčnej zmesi na hodnote 31°C . Hodnota pH reakčnej zmesi kolísala v rozmedzí 5,0 až 7,5. Reakčná zmes voľne odtekala cez prepadový otvor rýchlomiešača vo forme jemnej suspenzie krémovobielej farby.

Nasledujúcim spracovaním surového reakčného produktu dekantáciou a odvodením (spôsobom podľa čs. AO 243 558) sa priemerne získavalo $0,07 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ bezvodéj zinočnatej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny.

Príklad 3

Kontinuálny spôsob prípravy mednatej soli 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny v zmysle vynálezu bol overovaný na modelovej aparátúre s použitím zahľteného prietochného reaktora s krídlovým miešadlom a dvoma dispergačnými miešadlami pílového typu umiestnenými na spoločnej súsovo uloženej hriadieli. Používané zariadenie je bližšie špecifikované v príklade 2.

Pomocou dávkovacích peristaltických (hadicových) čerpadiel od fy. Bachofen sa z polyetylénových zásobníkov umiestnených na váhach do rýchlomiešača dávkovalo priemerne $1,1292 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ vodného cca 34,9% roztoku 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu sodného ($\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4\text{N}_2\text{Na}_2$) stabilizovaného prídavkom formaldehydu. Roztok sa pripravil rozpustením 49,66 hmot. % kryštalického hexahydrátu 1,2-etán-bis-ditiokarbamátu sodného v 49,75 hmot. % destilovanej vody a 0,55 hmot. % cca 37% formaldehydu.

Druhým samostatným prívodom sa do rýchlomiešača dávkovalo priemerne $1,6486 \text{ gramu} \cdot \text{s}^{-1}$ vodného cca 14,9% roztoku CuSO_4 , pripraveného rozpustením 23,31 hmot. perc. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ v 76,03 hmot. % destilovanej vody, pričom do takto pripraveného vodného roztoku sa za miešania pridalo ešte aj 0,66 hmot. % kryštalického urotropínu. Hodnota pH reakčnej zmesi v priebehu zrážacej reakcie kolísala v rozmedzí 7,2 až 8,8. Reakčná zmes voľne odtekala s prietochného reaktora cez prepadový otvor vo forme jemnej suspenzie krémovo-bledohnej farby v množstve $2,7778 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$.

Surový reakčný produkt sa ďalej spracoval dekantáciou a odvodením, spôsobom podľa čs. AO 243 558, pričom na každých 100 hmotnostných dielov surového vlhkého koláča po dekantácii sa pridalo 0,5 hmot.

dielov urotropínu a 2,5 hmot. dielov sušiny lignosulfonátu vápenatého vo forme tzv. zahustených sulfítových výpalkov.

Príklad 4

Na prípravu stabilizovanej manganatej soli kyseliny 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej vo forme jej vodnej suspenzie sa použil kontinuálne pracujúci miešaný reaktor. Reaktor pozostával zo stojatej vákuovej nádoby pre pomer výšky (4) a k jej priemeru (D) platilo: $H/D = 1,1$, opatrenej turbínovým miešadlom s rovnými kolmými lopatkami a deliacim kotúčom, pre ktoré platilo: $D/d = 3,1$.

Miešadlo bolo v reaktore umiestnené centricky, pričom reaktor bol opatrený narážkami. Reaktor mal klenuté dno a vo výške odpadajúcej zádrži 420 dm^3 reakčnej zmesi bol opatrený prepacom. Do reaktora vo výške turbínového miešadla ústili prívody reagujúcich zložiek — 35% vodného roztoku dvojsodnej soli kyseliny 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej, pripravený homogenizáciou 48,72 hmot. dielov vody, 49,66 hmot. dielov kryštalickej dvojsodnej soli ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{Na}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$), 1,07 hmot. dielov NaOH s 0,55 hm.

$$= \frac{4,75 \cdot 0,26 (0,80 - 0,26) \cdot 1240}{5,7 \cdot 10^{-2}} = 1,45 \cdot 10^4 \text{ Re}_M = 1,45 \cdot 10^4 \text{ K}$$

Surová suspenzia sa za mokra premlela pomocou koloidného mlyna typu Fryma za použitia karborundových mlecích kotúčov a po dekantácii a filtrácii sa mokrý koláč

dielmi 37% metanolu a vodného roztoku MnSO_4 , obsahujúceho 14,0 % Mn (38,5 % MnSO_4) a 1,0 % sušiny lignosulfonátu vápenatého. Do reaktora sa priemerne minútove dávkovalo pomocou piestových dávkovacích čerpadiel značky PAX: 4,675 kg vodného roztoku dvojsodnej soli ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{Na}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) a 2,5 kg vodného roztoku MnSO_4 .

Počas zrážacej reakcie sa udržiavala teplota reakčnej zmesi v rozmedzí $28-33^\circ\text{C}$ a pH reakčnej zmesi kolísalo v rozmedzí 9,6 až 10,8. Za uvedených podmienok sa minútove pripravovalo priemerne 7175 g jemnej suspenzie jasnožltej farby, ktorá kontinuálne odtekala z reaktora cez prepac. Za účelom stabilizácie suspenzie sa na každý mol manganatej soli obsiahnutej v suspenzii pridáva za prepacom ešte $5 \cdot 10^{-2}$ mólu urotropínu [priemerne cca 45 g ($\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{min}^{-1}$].

Za uvedených podmienok stredná doba zotrvania reakčnej zmesi v reakčnej zóne odpovedala $4,355 \cdot 10^3$ sekúnd (72,58 minút), pričom pre intenzitu miešania charakterizovanú Reynoldsovým kritériom platilo:

$$\frac{\text{Re}_M}{K} = \frac{n \cdot d(D - d) \cdot \rho}{\eta} =$$

vysušil spôsobom v zmysle čs. AO 243 558 na jemne dispergovanú manganatú soľ kyseliny 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej (MANEBU).

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob kontinuálnej prípravy vodnerozpustných solí 1,2-etán-bis-ditiokarbamidovej kyseliny reakciou vodorozpustnej soli 1,2-bis-ditiokarbamidovej kyseliny s vodorozpustnou soľou mangánu, zinku alebo medi vo vodnom prostredí pri teplote 10 až 70°C vyznačujúci sa tým, že vodné roztoky reakčných zložiek sa súbežne dávkujú do reakčného prostredia, tvoreného reakčným produktom a reakčnými zložkami, s pH 5,0 až 11,5, obsahom vody 52 až 87 % hmot., pričom stredná doba zotrvania reakčnej zmesi v reakčnej zóne je $2 \cdot 10^2$ až $3 \cdot 10^4$ s a intenzita miešania reakčnej zmesi je charakterizovaná Reynoldsovým kritériom, pre ktoré platí

$$\frac{\text{Re}_M}{K} = \frac{n \cdot d(D - d) \cdot \rho}{\eta} > 1,5 \cdot 10^3$$

kde

Re_M je Reynoldsovo kritérium pre miešanie

K je súčiniteľ závislý od rozdelenia rýchlostí v prstencovom priereze medzi stenou nádoby a miešadlom

n je frekvencia otáčania miešadla (s^{-1})

D je priemer nádoby (m)

d je priemer miešadla (m)

ρ je hustota reakčnej zmesi v reakčnom prostredí ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

η je dynamický súčiniteľ viskozity reakčnej zmesi v reakčnom prostredí.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že do reakčného prostredia sa pridá jedna alebo viac látok zo skupiny zahrňujúcej látky zvyšujúce chemickú stabilitu, ochranné koloidy a povrchovoaktívne látky.