



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205690

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

B 01 J 19/00

(22) Přihlášeno 29 01 79

(21) [PV 613-79]

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 29 07 83

[75]

Autor vynálezu

VESELÝ MILOSLAV ing., PARDUBICE, PLECHÁČEK VÁCLAV ing., BUKOVKA,  
PEISKER IVAN ing. a KÓROPECKÝ IGOR ing. CSc., PARDUBICE

### [54] Způsob řízení a ukončování násadových chemických procesů

1

Vynález se týká objektivního a případně automatického řízení a ukončování chemických reakcí především při průmyslové výrobě. Jeho princip spočívá v novém způsobu sledování a vyhodnocování teplotních změn reakční směsi, způsobených reakčním teplem.

Součástí násadových, někdy automatizovaných chemických procesů bývají chemické reakce, jejichž průběh lze předem jednoznačně definovat. Jsou-li známy koncentrace a kvalita výchozích i pomocných látek, je možno při dodržení předem stanovených podmínek jednotlivé složky přesně ručně nebo automaticky dávkovat a reakci ukončit podle pevně nastaveného programu. Kolísá-li však kvalita či koncentrace surovin, nebo není-li možno přesně dodržet předepsané reakční podmínky, např. teplotu či pH, mění se kromě množství dávkovaných složek i reakční doba. Na jejím dodržení závisí často nejen výkon výrobního zařízení, ale i výtěžek a jakost produktu, které bývají dále ovlivněny i přesností dávkování. V těchto případech bývá třeba průběžně vyhodnocovat složení reakční směsi a na základě získaných výsledků proces řídit a případně ukončit. Pro automatickou výrobu přicházejí v úvahu kontinuálně pracující analyzátoři. Dosud vyvinutá zařízení tohoto typu však umožní sledovat pouze nepatrnou část chemických reakcí (viz např. čs. pat. č. 120 137 a č. 128 404). Všeobecně známého jevu, že chemické reakce jsou provázeny větším nebo menším tepelným efektem, se k objektivnímu sledování a případně k

2

řízení chemických procesů při průmyslové syntéze donedávna podařilo využít pouze ojediněle. Existuje např. možnost aplikace průtočné enthalpiometrie, umožňující automatickou analýzu reakční směsi se zpětnou vazbou na výrobní proces, známý je i adiabatický průtočný reaktor s dávkováním závislým na teplotních změnách reakční směsi. Širšímu uplatnění termometrických metod v uvedené oblasti, především pak při řízení diskontinuálních procesů, bránila řada faktorů. Tepelné změny, provázející většinu chemických reakcí, jsou relativně malé, takže vzrůst či pokles teploty reakční směsi, jimiž se uvedené změny projevují, a které je možno měřit a vyhodnocovat, bývají v technologickém měřítku značně ovlivňovány změnami způsobenými výměnou tepla s okolím, průběhem vedlejších a následných reakcí, jakož i reakcí pomocných látek, např. neutralizací, dále rozpouštěním či vylučováním reakčních složek a reakčních produktů. Výše uvedené rušivé vlivy se v řadě případů podařilo eliminovat způsobem, který je předmětem čs. aut. osv. č. 205 687 a podle něhož se z úbytku rychlosti teplotní změny v průběhu reakce odvozují signály pro řízení procesu. Zmíněný postup však neumožňuje automatické stanovení bodu ekvivalence, tj. dávkování reakčních složek nepřesně definovaných koncentrací v ekvivalentním poměru tam, kde to technologický proces vyžaduje.

Podle vynálezu bylo zjištěno, že uvedený nedostatek je možno snadno odstranit a chemické

procesy podle výše formulovaných požadavků objektivně řídit a ukončovat způsobem, jehož podstata spočívá v tom, že k nejméně jedné reakční složce se přidává nepřetržitě definovanou rychlostí nebo přerušovaně v dávkách definované velikosti jedna nebo více reakčních složek a nepřetržitě nebo v předem stanovených časových intervalech se měří velikost změny teploty reakční směsi odpovídající definovanému množství přidaného reakčního činidla, přičemž dosažení předem zvolené velikosti teplotní změny, nebo dosažení předem zvoleného rozdílu či podílu velikostí za sebou následujících teplotních změn, případně náhlá změna rychlosti teplotní změny se využívá jako signál k úpravě reakčních podmínek, např. teploty, pH či koncentrace reakčních složek, a/nebo ke změně rychlosti či přerušování dávkování a/nebo k ukončení procesu. Při řízení a ukončování řady procesů bývá výhodné, když rychlost teplotní změny se určuje automatickou derivací teploty reakční směsi podle času.

Hlavní výhoda postupu dle vynálezu spočívá v tom, že navržený postup je možno použít k objektivnímu řízení a ukončování i těch chemických reakcí, pro něž dosud nejsou k dispozici vhodné analyzátory, přičemž umožňuje automatické dávkování reakčních složek i nepřesně definovaných koncentrací v ekvivalentním poměru tam, kde to technologický proces vyžaduje.

Výše uvedený způsob lze využít k objektivnímu řízení a ukončování řady chemických procesů a to často i tam, kde reakční směs je třeba v průběhu reakce chladit nebo zahřívát. Bývá výhodný tehdy, probíhá-li reakce dostatečně rychle, tj. netrvá-li obvykle déle než 1 až 3 hodiny. Jeho využití do jisté míry omezuje někdy nedostatečně redukovatelné vylučování reakčních produktů v průběhu řízeného procesu.

Pro měření teplotních změn dle vynálezu lze využít i teplotní čidla s nelineární charakteristikou (jedná se o zpracování signálu v úzkém rozmezí teplot) a s určitou dlouhodobou nestabilitou parametrů

(vyhodnocují se dvojice měření v poměrně krátkém časovém intervalu). S výhodou lze tedy využít např. termostatů, které jsou dostatečně citlivé a vykazují pouze zanedbatelné zpoždění. K vyhodnocování naměřených hodnot lze použít i poměrně jednoduché elektronické zařízení.

Postup podle vynálezu je v dalším textu blíže osvětlen několika příklady, které však, především pokud se týká druhu chemických reakcí, pro jejichž sledování, řízení a ukončování může být navržený postup využit, nikterak předmět vynálezu nevymezují ani neomezuje. Popisované roztoky nebo suspenze jsou, pokud není jinak uvedeno, charakterizovány molárními koncentracemi, množství jsou udávána v objemových dílech.

#### Příklad 1

V reakční nádobě se připraví 1000 d. ca 0,5 M roztoku hydrochloridu anilinu obsahujícího ca 1,2 ekvivalentu volné kyseliny chlorovodíkové.

Po ochlazení na 10 °C se přidá 96 d. 5 M 25 °C teplého roztoku dusitanu sodného. Po 1minutovém míchání se počne periodicky ve 20 s intervalech připouštět v dávkách po 0,4 d. zbývající potřebné množství výše uvedeného diazotačního činidla. Dávkování se ukončí v okamžiku, kdy vzestup teploty v reaktoru odpovídající jedné dávce, tj. 0,4 d. roztoku dusitanu sodného, je menší než 0,03 °C. Po dalších 30 s se diazotace ukončí. Konečná teplota reakční směsi dosahuje ca 23 °C, teplotní difference odpovídající 0,4 d. roztoku dusitanu sodného činí v průběhu diazotace asi 0,05 °C. Celý proces je řízen s výhodou automaticky.

#### Příklad 2

Do reakční nádoby se ze zásobníků v přibližně stejném časovém úseku napustí během 20 s 500 d. vody, 80 d. 2,5 M roztoku dusitanu sodného a 240 d. 80 °C teplého asi 0,8 M roztoku hydrochloridu p-nitranilinu, obsahujícího ca 4 ekvivalenty volné kyseliny chlorovodíkové. Ihned nato se konstantní rychlostí 0,5 d./s začne připouštět zbývající množství ca 12 d. výše uvedeného roztoku aromatického aminu. V 1 s intervalech se automaticky odečítá teplota reakční směsi a vyhodnocují difference vždy dvou bezprostředně po sobě naměřených hodnot. Jakmile rozdíl dvou po sobě zjištěných diferencí dosáhne předem stanovené hodnoty (nejméně 0,005 stupňů Celsia), ukončí se dávkování p-nitranilinu, automaticky se přidá 0,8 d. 2,5 M roztoku dusitanu sodného, 15 s nato 0,5 d. 1 M roztoku kyseliny amidosulfonové a proces se ukončí. Konečná teplota reakční směsi činí asi 36 až 40 °C. Teplotní difference odpovídající 0,5 d. roztoku aminu (připuštěného za 1 s) bývá různá, neboť závisí na teplotě diazotačního činidla, na teplotě okolí, na velikosti násady apod. Rozdíl mezi diferencemi, z nichž jedna je naměřená před a druhá po bodu ekvivalence, činí asi 0,01 °C.

#### Příklad 3

Proces diazotace p-nitranilinu probíhá stejně jako v příkladě 2, signálem pro ukončení dávkování aminu je však náhlá změna podílu dvou po sobě následujících teplotních diferencí o předem stanovenou hodnotu.

#### Příklad 4

Diazotace p-nitranilinu se provádí stejně jako v příkladě 2. Teplota reakční směsi se však v průběhu dávkování aromatického aminu měří kontinuálně a automaticky se derivuje podle času. Náhlý pokles takto stanovené rychlosti teplotní změny je signálem pro ukončení dávkování p-nitranilinu.

#### Příklad 5

K 700 d. vody a 107 d. o-toluidinu se za míchání rovnoměrně rychlostí 20 d. za minutu připouští 5 M roztok kyseliny chlorovodíkové. Teplota reakční směsi, snímaná kontinuálně, se elektronickým zařízením derivuje podle času. Náhlý pokles takto stanovené rychlosti teplotní změ-

ny (při přibližně stejné teplotě výchozích komponent z asi  $+0,013^{\circ}\text{C/s}$  na asi  $-0,002^{\circ}\text{C/s}$ ) se využije jako signál pro ukončení neutralizace.

#### Příklad 6

K 1000 d. ca 1 M roztoku 1-fenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonu se přidá 200 d. 3 M roztoku kyseliny sírové a vzniklá směs se ochladí. Při  $10^{\circ}\text{C}$  se za stálého chlazení připustí 190 d. 5 M roztoku dusitanu sodného. Po 5minutovém míchání se již bez chlazení počne periodicky v 1min. intervalech připouštět v dávkách po 2 d. zbývající potřebné množství uvedeného nitrosačního činidla (celkem asi 10 d.). Dávkování se ukončí v okamžiku, kdy vzestup teploty odpovídající jedné dávce, tj. 2 d. roztoku dusitanu sodného, se sníží nejméně o  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Konečná teplota reakční směsi činí přibližně  $11^{\circ}\text{C}$ . Teplotní difference odpovídající 2 d. roztoku nitrosačního činidla dosahuje v průběhu reakce ca  $0,2^{\circ}\text{C}$ .

#### Příklad 7

Do reakční nádoby se předloží 1250 d. ca 0,4 M roztoku mononatriové soli 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonové kyseliny, 52 d. 10 M hydroxidu sodného a 5 d. kyseliny octové. K takto připravenému roztoku azokomponenty se během 15 min. připustí 1000 d. (asi 91 % teoretické spotřeby) ca 0,45 M roztoku benzendiazonium-chloridu, získaného případně postupem uvedeným v příkladě 1. Po 5minutovém míchání se počne periodicky v 1min. intervalech připouštět v dávkách po 10 d. zbývající potřebné množství výše uvedené diazolatky (celkem asi 100 d.). Dávkování se ukončí v okamžiku, kdy vzestup teploty v reaktoru odpovídající jedné dávce, tj. 10 d. roztoku benzendiazoniumchloridu, je menší než  $0,15^{\circ}\text{C}$ . Konečná teplota reakční směsi činí ca  $30^{\circ}\text{C}$ , teplotní difference odpovídající 10 d. roztoku diazolatky dosahuje v průběhu kopulace asi  $0,03^{\circ}\text{C}$ . Celý proces je s výhodou řízen automaticky.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob řízení a ukončování násadových chemických procesů, vyznačený tím, že k nejméně jedné reakční složce se přidává nepřetržitě definovanou rychlostí nebo přerušovaně v dávkách definované velikosti jedna nebo více reakčních složek a nepřetržitě nebo v předem stanovených časových intervalech se měří velikost změny teploty reakční směsi odpovídající definovanému množství přidaného reakčního činidla, přičemž dosažení předem zvolené velikosti teplotní změny, nebo dosažení předem zvoleného rozdílu či

podílu velikostí za sebou následujících teplotních změn, případně náhlá změna rychlosti teplotní změny se využívá jako signál k úpravě reakčních podmínek, např. teploty, pH či koncentrace reakčních složek, a/nebo ke změně rychlosti či přerušování dávkování a/nebo k ukončení procesu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že rychlost teplotní změny se určuje automatickou derivací teploty reakční směsi podle času.