



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 438

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 05 04 82

(21) PV 2418 - 82

(51) Int. Cl.³ C 01 G 49/02

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE

(54)

Způsob výroby $\angle$ -FeO(OH) bezodpadovou technologií ze zelené skalice

-1-

Vynález se týká způsobu výroby $\mathcal{L}$ -FeO(OH) bezodpadovou technologií ze zelené skalice.

$\mathcal{L}$ -FeO(OH) je významnou technickou surovinou a využívá se převážně při výrobě nátěrových hmot, při přípravě magnetopigmentů pro záznamovou techniku zvuku, obrazu, pro paměti počítačů apod. Výroba se převážně soustřeďuje na procesy oxidací železnatých solí vzduchem nebo kyslíkem v alkalickém prostředí; po smísení Fe^{II} -solí s alkáliemi se vyloučí hydroxid a ten se oxiduje uváděním plyných okysličovadel. Vzhledem k požadavkům zpracovatelských odvětví na kvalitu $\mathcal{L}$ -FeO(OH) (zrnitost, krystalickou strukturu, obsah nečistot aj.) je u dosavadních postupů rozhodující hlavně reakční mechanismus oxidace vysrážených hydroxidů železa. Způsoby ovlivňování jak srážení hydroxidů tak jejich oxidace jsou proto předmětem řady patentů.

Přesto mají dosavadní postupy některé závažné nevýhody jako např. technické problémy při míchání suspenzí gelovitých hydroxidů železnatých, zajištění dokonalého rozptýlu plyných oxidačních činidel v těžko míchatelných suspenzích a s tím souvisejícího vzniku oxidů železa požadované zrnitosti.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob výroby $\mathcal{L}$ -FeO(OH) bezodpadovou technologií ze zelené skalice podle vynálezu, jehož podstatu spočívá v tom, že se uvedou v reakci aromatické mono- nebo dinitrosloučeniny se solubilizačními skupinami v molekule a případně s dalšími substituenty tvořenými alkyly, halogeny, hydroxyly, alkoxyly a NH_2 -skupinami na aromatických jádrech, zelená skalice a hydroxidy nebo uhličitany alkalických kovů, žíravých zemin nebo amonia ve vodném prostředí, s výhodou za přísady povrchově aktivních činidel, při teplotách v rozmezí vymezeném 30°C a teplotou varu reakční směsi, přičemž se v systému udržuje pH na hodnotě vyšší než 6,5, načež se pevný

α -FeO(OH) mechanicky oddělí od roztoku, z něhož se potom vzniklé aminosloučeniny vysrazí kyselinou sírovou, chlorovodíkovou, dusičnou nebo fosforečnou a po jejích mechanické separaci se získá roztok anorganických solí s převažujícím obsahem sulfátů.

Pro přípravu podle tohoto vynálezu lze použít zelenou skalici odpadající z výroby titanové běloby nebo z moření hutních materiálů.

Jako regulátoru pH reakční směsi lze použít amoniaku nebo jeho vodného roztoku.

V případech oxidací zelené skalice dinitrosloučeninami lze postupovat tak, že se do reakce uvádí jen ekvivalent zelené skalice odpovídající jedné nitroskupině a z reakční směsi se izoluje příslušná nitroaminosloučenina.

Výroba α -FeO(OH) se může uskutečnit v průtokovém míchaném reaktoru, kde se reakční komponenty směšují nepřetržitým způsobem.

Z mono- nebo dinitrosloučenin jsou vhodné např. deriváty benzenu, toluenu, xylenů, difenylu, difenylmetanu, dibenzylu, stilbenu, naftalenu, acenaftenu, karbazolu, antrachinonu a celá řada podobných nitrolátek běžných jako meziprodukty pro přípravu dehtových barviv, léčiv, agrochemikálií a gumárenských přísad.

Jako solubilizační skupiny se v nitrolátkách mohou uplatnit např. sulfoskupina, karboxylová skupina, ale i sulfamidické seskupení působící rozpustnost v alkáliích nebo obdobně fungující fenolický hydroxyl.

Tak lze použít volné kyseliny nebo jejich soli, jako např. nitrobenzensulfonové kyseliny, nitrotoluensulfonové kyseliny, nitrované o-, m- a p-xylen-sulfonové kyseliny, chlornitrobenzen- a toluensulfokyseliny, nitrofenolsulfamidy, o-, m- a p-nitrobenzoové kyseliny, nitrobenzendikarboxylové kyseliny jako kyselinu nitroftalovou, 5-nitroisofthalovou, nitrotereftalovou, 1-nitronaftalen-5- nebo -6- nebo -7- nebo -8-sulfonovou kyselinu, 2-nitronaftalen-6-sulfonovou kyselinu, 4-nitrodifenyl-4'-sulfonovou kyselinu, 4-nitro-difenylmetan-4'-sulfonovou kyselinu, p-nitranilinsulfokyselinu, 1-amino-4-nitroantrachi-

non-2-sulfonovou kyselinu, nitroacenaftensulfonové kyseliny, 4-nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonovou kyselinu, 1-nitronaftalen-4,8-disulfonovou kyselinu, 2-nitronaftalen-4,8-disulfokyselinu, dále dinitrosloučeniny jako např. dinitrobenzensulfokyseliny, dinitronaftalensulfokyseliny, 4,4'-dinitrodifenyletan-2,2'-disulfokyselinu, 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyselinu, 1-nitronaftalen-3,6,8-trisulfokyselinu a prakticky všechny další nitroaromatické sulfokyseliny a jejich soli, které se dosud redukovaly železem dle Béchampa, nebo siřičitany, hydrosiřičitany či sirníky nebo jinými kovy, např. Zn.

Zelená skalice - v podstatě heptahydrát síranu železnatého - je dostupná a levná surovina; v technické praxi se značná množství produkují při výrobě titanové běloby nebo při moření plechů v hutnictví. Pokud obsah nečistot nepřesahuje přípustnou hranici, lze s výhodou použít odpadní zelenou skalici.

Z činidel schopných udržovat požadované pH reakčního prostředí jsou vhodné hydroxidy jako např. NaOH, KOH, NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, nebo uhličitany jako Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, příp. NaHCO_3 , KHCO_3 apod. Na místě NH_4OH lze použít plynný NH_3 , jehož uváděním do vodného prostředí hydroxid vzniká.

Postup podle tohoto vynálezu lze prakticky provádět tak, že se např. do vodného roztoku nebo suspenze nitrosloučeniny přidá zvolený hydroxid nebo uhličitán, načež se směs zahřeje na požadovanou teplotu a přidává se zelená skalice. Jiná alternativa může spočívat v tom, že se nitrosloučenina smísí se zelenou skalicí a po zahřátí na určenou teplotu se přidá zvolený hydroxid nebo uhličitán. Další obměnou je způsob výroby $\mathcal{L}\text{-FeO}(\text{OH})$ spočívající v tom, že se do roztoku či suspenze nitrosloučeniny ve vodě přidává souběžně zelená skalice a zvolený hydroxid či uhličitán buď v pevné formě nebo jako roztoky.

Podle tohoto vynálezu lze připravovat ultrajemnozrnný $\mathcal{L}\text{-FeO}(\text{OH})$ tak, že se do reakčních směsí přidají přísady jako např. ZnSO_4 , kyselina vinná, kyselina citronová, alkylsulfáty, alkylarylsulfonany, polyglykoly, kyselina olejová, kyselina stearová a celá řada dalších známých povrchově aktivních látek, které mohou brzdit růst krystalů a bránit jejich aglomeraci. Při použití odpadní zelené skalice, např. z výroby titanové

běloby, mohou průvodní nečistoty převzít funkci regulátorů růstu krystalů i jejich aglomerace. V celé řadě případů však mohou funkci regulátorů převzít přítomné nitrosloučeniny nebo vznikající aminolátky.

Tvorba α -FeO(OH) probíhá v širokém rozmezí teplot; pro výrobu je vhodný teplotní interval 50 až 90 °C, v němž jsou rychlosti dílčích reakcí a s tím spojený vývoj tepla dostatečné pro autotermní průběh výroby.

Podle tohoto vynálezu lze vyrábět α -FeO(OH) i tak, že se pro reakci mezi zelenou skalicí a dinitrosloučeninami zvolí molový poměr tak, aby se zredukovala jen jedna nitroskupina, takže proběhne parciální redukce za vzniku aminonitrolátky. Výhodou tohoto postupu je skutečnost, že v reagujícím systému je až do konce reakce zajištěno oxidační prostředí a nemohou se tudíž vyskytovat nezreagované Fe^{II} -sloučeniny jako tomu může být při nepřesném vedení totální redukce nitrosloučenin.

Princip separace jednotlivých produktů ze směsi po reakci mezi zelenou skalicí a nitrosloučeninami lze ilustrovat na příkladu redukce m-nitrobenzensulfokyseliny v prostředí vodného amoniaku; získaná suspenze α -FeO(OH) ve vodném roztoku m-aminobenzensulfonanu amonného a síranu amonného se podrobí mechanické separaci, oddělí se pevný α -FeO(OH), filtrát se okyselí kyselinou sírovou, vyloučená vnitřní sůl kyseliny m-amino-benzensulfonové se mechanicky oddělí od matečných louhů, které představují poměrně velmi čistý roztok síranu amonného.

Produkty, vyráběné souběžně s α -FeO(OH), se mohou uplatnit např. při syntézách dehtových barviv, při výrobě agrochemikálií, léčiv, fotochemikálií a mohou sloužit jako polotovary pro výroby dalších sloučenin; roztoky síranů se mohou použít tak jak se získají (síran amonný jako hnojivo, sírany sodné a draselné jako vysolovací činidla v chemických výrobcích, příp. též jako hnojiva), nebo se mohou - odpařením vody - převést na pevné substance.

Výhodou způsobu podle vynálezu je možnost výroby α -FeO(OH) ve formě velmi jemných částic rovnoměrné zrnitosti. Další předností jsou v snadnějším míchání reakčních směsí a v rychlé,

Postup podle vynálezu lze provádět nepřetržitým způsobem, neboť chemické přeměny jsou dostatečně rychlé a směšování komponent lze snadno mechanizovat a automatizovat. Na potřebné reaktory běžných průtokových typů nejsou přitom kladeny zvláštní požadavky - ani z korozního hlediska - což je značnou výhodou tohoto způsobu výroby.

Další výhodou nového postupu je skutečnost, že ve stadiu izolace vysrážených organických sloučenin se vzniklé rozpuštěné sírany uplatňují jako vysolovací činidla, čímž se zvýší podíl separovaných organických látek a současně se sníží jejich obsah ve zbylých roztocích síranů.

Nový postup výroby α -FeO(OH) lze uskutečnit s minimální spotřebou energie, neboť vlastní oxidace zelené skalice je exotermní a lze tedy k temperaci reagující směsi využít reakčního tepla. Také izolace jednotlivých produktů se opírají o mechanické separace, takže jsou z výroby vyloučeny energeticky náročné operace jako např. destilace, extrakce s destilační regenerací rozpouštědla, přehánění vodní parou a tavení, jež jsou jinak běžné u analogických procesů.

Na připojených výkresech obr. 1 představuje difraktometrické záznamy jednak produktu vyrobeného podle tohoto vynálezu (A), jednak čistého α -FeO(OH) (B). Obr. 2 a 3 jsou fotografické záznamy z elektronového mikroskopu a představují α -FeO(OH) vyrobený reakcí mezi zelenou skalicí a 1,3-dinitrobenzen-4-sulfonovou kyselinou v amoniakálním prostředí. Obr. 4 a 5 jsou fotografické záznamy z elektronového mikroskopu a představují α -FeO(OH) získaný reakcí mezi zelenou skalicí a 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonanem sodným.

Příklad 1

1 mol m-nitrobenzensulfonanu sodného se smísí s 2,5 l vody, směs se zahřeje na 85 °C a při této teplotě se v dávkách střídavě přidává celkem 450 ml 25% vodného čpavku a 834 g zelené skalice ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) tak, aby pH reakční směsi vykazovalo hodnotu $7 \pm 0,5$ a teplota během směšování byla 80 až 90 °C. Po smísení se suspenze míchá ještě 1/2 hodiny při 90 °C, načež se

odfiltruje oxid železa a promyje 300 ml horké vody; po usušení při 100 °C se získá 247 g α -FeO(OH).

Matečné louhy a promývací voda se spojí, okyselí se 180 g 30% H₂SO₄, ochladí na 10 °C, odfiltruje se vyloučená kyselina metanilová, promyje 200 ml vody teploty 5 °C a usuší; výtěžek je 146 g.

Zbylé matečné louhy obsahují 2,98 molu síranu amonného a 0,49 molu síranu sodného.

V případě, že se na místě 450 ml 25% NH₄OH použije buď 467 g 30% NaOH nebo 186 g kalcinované sody, je výtěžek α -FeO(OH) obdobný a vedle kyseliny metanilové se získá roztok síranu sodného.

V případě, že se na místě m-nitrobenzensulfonanu sodného použije sůl amonná, potom zbytkové matečné louhy obsahují jen síran amonný.

Příklad 2

1 mol p-nitrobenzoové kyseliny se smísí s 2,5 l vody a zneutralizuje přídavkem 25% NH₄OH. Postupem popsáním v příkladu 1 se - za uvedených reakčních podmínek - získaný roztok p-nitrobenzoanu amonného zpracuje na α -FeO(OH), kyselinu p-aminobenzoovou a roztok síranu amonného.

Výtěžek α -FeO(OH) je 247,5 g; kyselina p-aminobenzoová se získá ve výtěžku 126,0 g a výtěžek síranu amonného je 328 g.

Příklad 3

270,2 g sodné soli 1,3-dinitrobenzen-4-sulfonové kyseliny ve formě 86,3% pasty se rozpustí v 2,5 l vody a roztok zahřeje na 60 °C. Za intenzivního míchání se při této teplotě přidává v dávkách střídavě celkem 450 ml 25% vodného čpavku a 834 g čisté zelené skalice (FeSO₄ · 7 H₂O) tak, aby se pH reakční směsi pohybovalo v rozmezí 7,5 až 8,5 a teplota do 60 °C (případné chlazení zevní chladicí lázní). Reakční směs se potom udržuje 60 min na 65 °C, načež se odfiltruje pevný oxid železa a promyje 350 ml horké vody; po usušení při 100 °C se získá 249 g α -FeO(OH). Z difraktometrického záznamu (viz obr. 1) vyšlo najevo, že spektrum vzorku (A) sestává ze souboru charakteristických čar, z nichž

osm nejvýraznějších polohově souhlasí se spektrem čistého $\mathcal{L}$ -FeO(OH) (B) (literatura: JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) - 17 - 536; L.I. Mirkin: Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov).

Měření provedeno zářením $\text{Cu}_K\mathcal{L}$.

Z fotografického záznamu, pořízeného na elektronovém mikroskopu při 20 000 a 60 000násobném zvětšení, vyplývá, že analyzovaný produkt sestává z aglomerátů velmi jemných částic (viz obr. 2 a 3).

Analyticky zjištěný obsah železa (59,62 %) a ztráta žíháním při 950 °C (15,60 %) jsou velmi blízké hodnotám pro $\mathcal{L}$ -FeO(OH) s obsahem železa 62,85 % a ztrátou žíháním 10,2 %.

Spojené matečné louhy s promývací vodou po izolaci oxidů se při 20 °C okyselí 30% H_2SO_4 na pH 3,5, ochladí na 5 °C, načež se vyloučený pevný podíl odfiltruje a promyje 200 ml vody teploty 5 °C; po usušení se získá 198,4 g nitroaminobenzensulfonové kyseliny (směs izomerů 1-amino-3-nitrobenzen-4-sulfokyseliny a 1-nitro-3-aminobenzen-4-sulfokyseliny). Matečné louhy jsou v podstatě roztokem síranu amonného.

V případě, že se na místě 834 g čisté zelené skalice použije 950 g odpadní zelené skalice (z výroby titanové běloby) složení: 48,0 % FeSO_4 ; 0,2 až 0,7 % TiO_2 ; 1,0 až 1,5 % MgO ; 0,05 % Mn ; 0,03 % Al_2O_3 a 0,2 až 0,8 % H_2SO_4 , dosáhne se prakticky stejných výsledků.

Příklad 4

Při obdobném postupu jako v příkladu 3, ale s dvojnásobným množstvím vody (5 l), zelené skalice (1 668 g) a vodného čpavku (500 ml), se získá 500 g $\mathcal{L}$ -FeO(OH) a 262 g m-fenylen-diaminsulfokyseliny - vedle síranu amonného.

Příklad 5

1 mol 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonanu sodného se rozpustí ve 4,3 l vody při 50 °C, načež se souběžně přidává celkem 450 ml 25% vodného čpavku a 834 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ střídavě po částech tak, že se pH reakční směsi udržuje v rozmezí 7,5 až 8,5 a teplota na 85 °C; po smísení komponent se míchá 1/2 hodiny při

85 °C, načež se odfiltruje oxid železa a promyje 350 ml horké vody. Po usušení při 100 °C se získá 250,2 g $\mathcal{L}$ -FeO(OH).

Difraktometrický záznam odpovídá spektru čistého $\mathcal{L}$ -FeO(OH). Fotografie částic při 20 000 a 60 000násobném zvětšení dokazuje, že se jedná o velmi jemné částice s rozměry pod 1 μ m (viz obr. 4 a 5).

Stanovený obsah železa (58,86 %) je o něco nižší než odpovídá čistému $\mathcal{L}$ -FeO(OH) a ztráta žíháním při 950 °C je 16,30 %, tedy o něco vyšší; zjištěné hodnoty nasvědčují tomu, že získaný $\mathcal{L}$ -FeO(OH) obsahuje okludovanou vodu.

Matečné louhy obsahují 0,985 molu 4-nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonové kyseliny, 0,493 molu síranu sodného a 2,99 molu síranu amonného.

Příklad 6

1 mol 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonanu sodného se rozpustí v 7 l vody a při 50 °C se souběžným přidáváním 900 ml 25% vodného čpavku a 1 668 g zelené skalice při pH $8 \pm 0,5$ a teplotě 90 ± 5 °C připraví směs $\mathcal{L}$ -FeO(OH), 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonové kyseliny a síranů sodného a amonného; tato směs se filtrací, vykyselením a opětovnou filtrací rozdělí.

Výtěžek $\mathcal{L}$ -FeO(OH) je 502 g, 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonové kyseliny 315 g, síranu sodného 0,492 molu a síranu amonného 4,98 molu.

Příklady 7 až 12

Experimentální technikou, popsanou u výše uvedených příkladů, byly provedeny oxidace zelené skalice dalšími nitrosloučeninami, jejichž specifikace spolu s reakčními podmínkami jsou charakterizovány následujícím tabelárním přehledem.

Příkl.	Výchozí nitrosloučenina	Použitá alkálie	Reakční teplota	Výtěžek α -FeO(OH)	Vznikající aminosloučenina
7	1-nitronaftalen- -6-sulfokyselina	NaOH	var	97,0	1-aminonaftalen-6-sulfo- kyselina (1,6 Cléve)
8	1-nitronaftalen- -7-sulfokyselina	K ₂ CO ₃	90 ±5 °C	98,0	1-aminonaftalen-7-sulfo- kyselina (1,7 Cléve)
9	1-nitronaftalen- -8-sulfokyselina	NH ₄ OH	75 ±5 °C	97,5	1-aminonaftalen-8-sulfo- kyselina (Peri)
10	p-nitrofenol	KOH	70 °C	94,3	p-aminofenol
11	1-hydroxy-2- -nitrobenzen-4- -sulfamid	NH ₄ OH	70 °C	95,7	1-hydroxy-2-aminobenzen- -4-sulfamid
12	1-amino-4-nitro- -antrachinon-2- -sulfokyselina	NH ₄ OH	80 ±5 °C	97,1	1,4-diaminoantrachinon- -2-sulfokyselina

Příklad 13

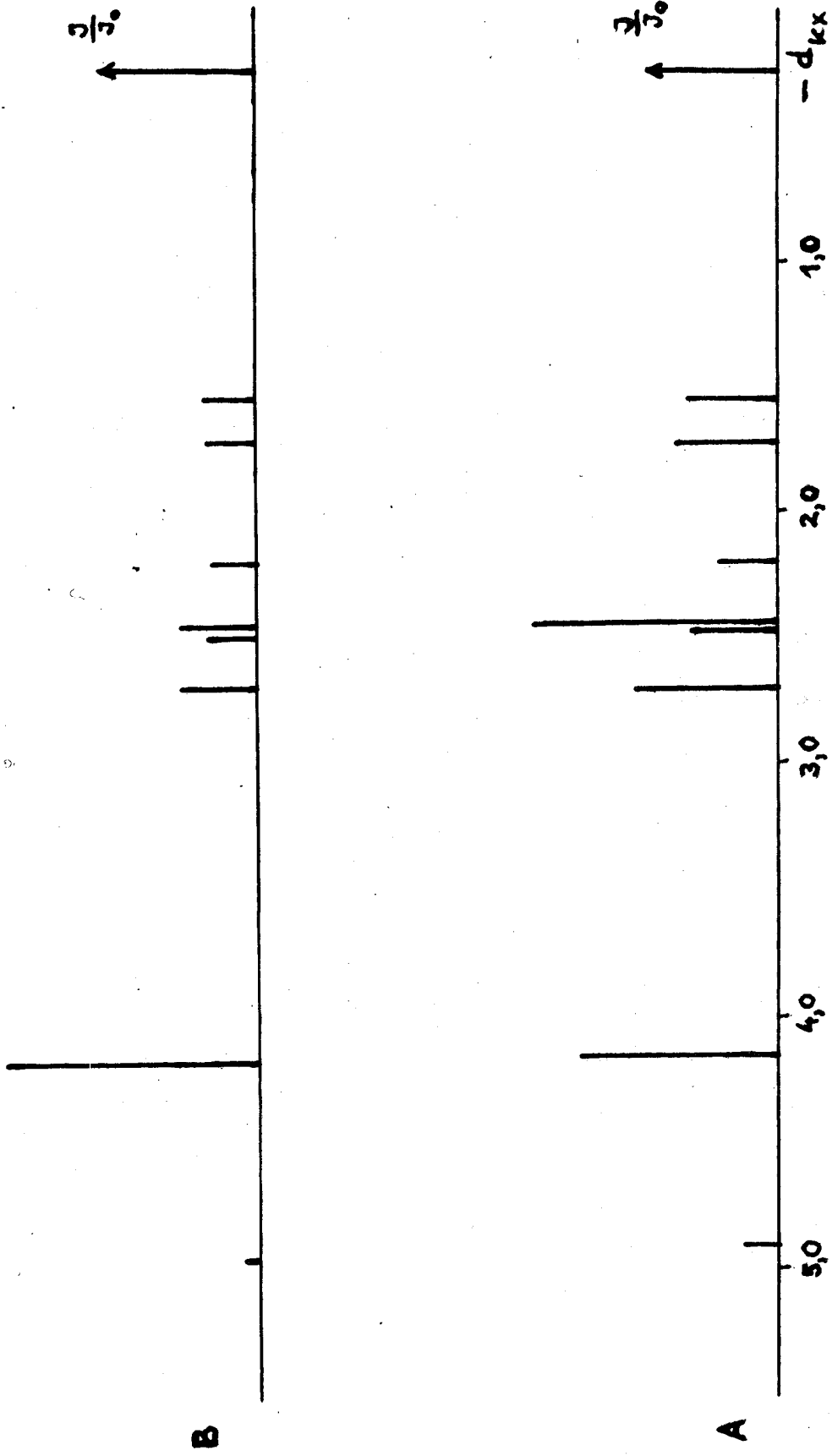
225 438

Do skleněného míchaného reaktoru s přepadem obsahu 1 litr se předloží 200 ml vody, zahřeje na 70°C , načež se souběžně uvádějí roztoky jednak m-nitrobenzensulfonanu sodného o koncentraci 87,0 g/l roztoku, rychlostí 2,5 l/h, jednak 25% vodný čpavek rychlostí 0,45 l/h a současně se rovnoměrně přidává zelená skalice rychlostí 834 g/h. Teplota se zevní temperací reaktoru udržuje na $85 \pm 3^{\circ}\text{C}$; pH reakční směsi se udržuje na hodnotě $8 \pm 0,5$ regulací přítoku NH_4OH nebo přidáváním zelené skalice. Vznikající suspenze přepadá do míchaného zásobníku temperovaného na 85°C , kde se zdržuje v průměru asi 20 min, načež se diskontinuálně filtruje na nučích. Produkce $\alpha\text{-FeO(OH)}$ činí 241 g/h (váženo jako usušený produkt).

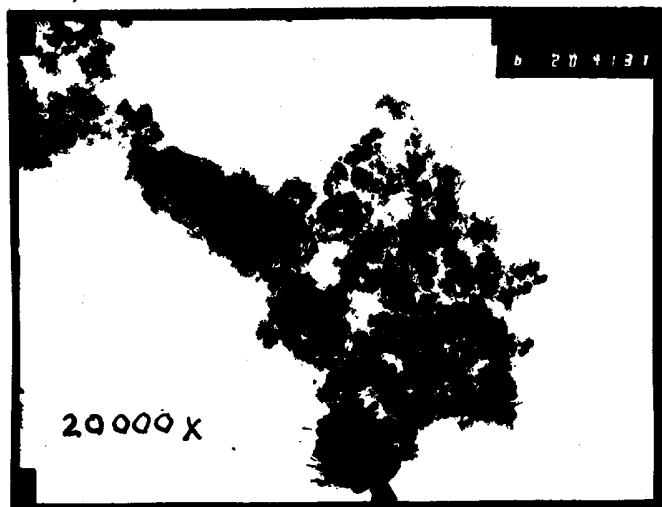
Matečné louhy se v tomto případě dále nezpracovávaly.

1. Způsob výroby α -FeO(OH) bezodpadovou technologií ze zelené skalice, vyznačený tím, že se uvedou v reakci aromatické mono- nebo dinitrosloučeniny se solubilizačními skupinami v molekule a případně s dalšími substituenty tvořenými alkyly, halogeny, hydroxyly, alkoxyly a NH_2 -skupinami na aromatických jádrech, zelená skalice a hydroxidy nebo uhličitany alkalických kovů, žíravých zemin nebo amonia ve vodném prostředí, s výhodou za přísady povrchově aktivních činidel, při teplotách v rozmezí vymezeném 30°C a teplotou varu reakční směsi, přičemž se v systému udržuje pH na hodnotě vyšší než 6,5, načež se pevný α -FeO(OH) mechanicky oddělí od roztoku, z něhož se potom vzniklé aminosloučeniny vysrazí kyselinou sírovou, chlorovodíkovou, dusičnou nebo fosforečnou a po jejich mechanické separaci se získá roztok anorganických solí s převažujícím obsahem sulfátů.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije zelená skalice odpadající z výroby titanové běloby nebo z moření hutních materiálů.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se k regulaci pH reakční směsi použije amoniak nebo jeho vodný roztok.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se uvádí do reakce jen ekvivalent zelené skalice odpovídající jedné nitroskupině a z reakční směsi se izoluje příslušná nitroaminosloučenina.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se v průtokovém míchaném reaktoru směšují reakční komponenty nepřetržitým způsobem.

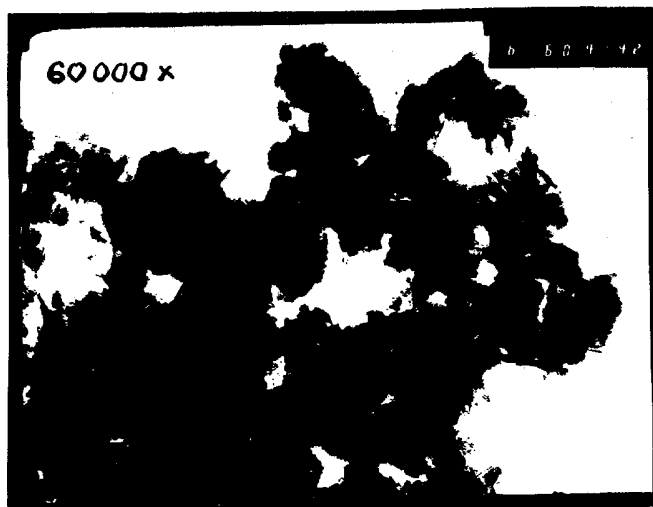
Obr. 1



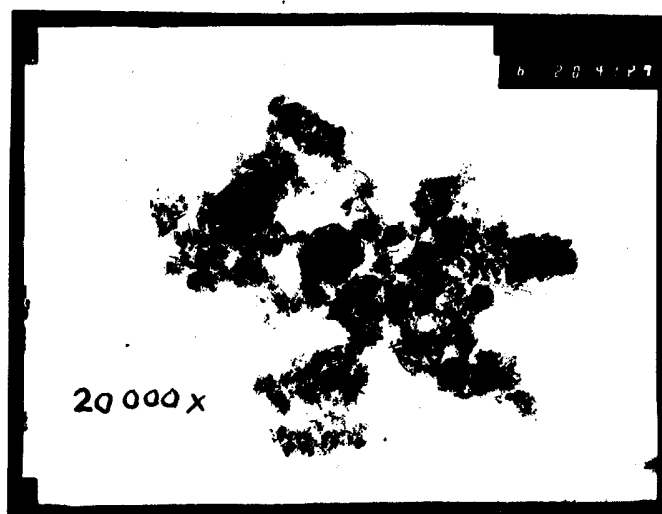
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5

