



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0509/82

(51) Int.Cl.5

C 07 C 245/20

(22) Indleveringsdag: 05 feb 1982

(41) Alm. tilgængelig: 08 aug 1982

(44) Fremlagt: 29 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 feb 1981 DE 3104375

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Brueningstrasse 45; D-W 6230 Frankfurt/Main 80, DE

(72) Opfinder: Kurt *Karrenbauer; DE, Hartmut *Behringer; DE, Heinrich *Rehberg; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Fremgangsmåde til styring af chargevist gennemførte diazoteringsreaktioner

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2708585

(57) Sammendrag:

509-82

Diazoteringsreaktioner, dvs. fremstillingen af diazonijsalte eller bis-diazonijsalte ved omsætning af en primær, aromatisk amin med salpetersyrling eller et salpetersyrlingdannende stof, styres ved, at luften over den ved kraftig gennemblanding til stadighed fornyede overflade af reaktionsblandingen, der indeholder en aromatisk amin og salpetersyrling, frasuges med konstant hastighed, indholdet i den frasugede luft af ved delvis spaltning af salpetersyrling dannede, nitrøse gasser måles, og tilførslen af salpetersyrling eller et denne ved reaktionsbetingelserne dannede, opløst stof doseres således til den forelagte amin, at indholdet i den frasugede luft af nitrøse gasser ligger mellem 5 og 300 ppm, fortrinsvis mellem 10 og 150 ppm.

Når diazoteringsreaktionen styres på denne måde, undgås større overskud af salpetersyrling i reaktionsopløsningen, hvorved omgivelserne belastes mindst muligt med nitrøse gasser, samtidig med, at der opnås høje udbytter da reaktionen kan føres til ende med størst mulig nøjagtighed.

Fremstillingen af diazoniumsalte eller bis-diazoniumsalte sker ved omsætning af en primær, aromatisk amin med salpetersyrling eller f.eks. med natriumnitrit i nærvær af syrer.

5 På grund af mange diazoniumsaltes instabilitet arbejdes der ofte ved temperaturer på 0-15°C, og reaktionsvarmen føres bort ved afkøling. Ved diazoteringsreaktionens slutpunkt kan der foreligge et ringe overskud af salpetersyrling, der lige netop bevirker en let blåfarvning på et iod-
10 kalium-stivelsespapir.

Overskydende salpetersyrling kan opbruges ved yderligere tilsætning af små mængder frisk amin, hvilket betegnes "afbalancering", eller salpetersyrlingen kan ødelægges med urinstof eller aminosulfonsyre.

15 Tilstedeværelsen af overskydende salpetersyrling i diazoniumsalt-opløsningen er mest en ulempe for stabiliteten af diazoniumsaltene samt ved anvendelsen af diazoniumsalte til fremstilling af azo-farvestoffer og azo-pigmenter ved koblingsreaktioner.

20 Til forenkling af endepunktsfastlæggelsen og til styring af et optimalt overskud af salpetersyrling under den ofte i flere timer varende reaktionsfase ved omsætninger i teknisk målestok er der udviklet en række metoder til bestemmelse af indholdet af salpetersyrling i reaktionsopløs-
25 ningen. Disse metoder beror på målingen af redox-potentialet eller det samlede potentiale ved hjælp af en platin/kalomel-målekæde, jfr. DE-C-960.205, på en polarovoltisk kontrol af nitrit-doseringen, jfr. DE-A-2.635.778, eller på anvendelsen af en analysator, der angiver koncentrationen af
30 salpetersyrling i reaktionsblandingen, jfr. DE-A-2.617.913.

Alle målinger i diazoniumsalt-opløsningen er imidlertid behæftede med den ulempe, at endnu ikke omsat amin generer målingen på grund af tilstopning af tilførselsledningerne for en delstrøm, der skal måles, og på grund af
35 kemiske bireaktioner.

Desuden skaber belægninger på elektroderne af spaltet diazoniums salt fejlpotentialer. Potentialerne bliver også på grund af aftagende koncentration af reaktionsdeltagerne ved afslutningen af omsætningen små, og dermed bliver endepunktsbestemmelsen vanskelig.

Endelig beskrives der i DE-A-2.708.585 en fremgangsmåde til påvisning af et elektroaktivt flygtigt stof, der befinder sig i opløsning i en væske, hvorved væsken via en strøm af indifferent gas bringes i kontakt med elektrolyten af en elektromekanisk påvisningsanordning, der reagerer på tilstedeværelsen af et elektroaktivt flygtigt stof. Denne fremgangsmåde foreslås også til diazotering af anilin, men er upålidelig, når der er tale om aromatiske aminer, der er mindre opløselige i vandige systemer end anilin, da det for disses vedkommende ikke er tilsætningen af natriumnitritopløsning, men derimod deres partikelstørrelse og dermed deres opløsningshastighed, der er hastighedsbestemmende for diazoteringen.

Det har overraskende vist sig, at de nitrøse gasser, der forekommer i luftrummet over diazoniums saltopløsningen, og som står i koncentrationsafhængig ligevægt med salpetersyrlingen i denne opløsning, udgør et enkelt og pålideligt indicium til styring af diazoteringen og til endepunktsbestemmelsen.

Det har desuden overraskende vist sig, at de mindste forandringer i koncentrationen af salpetersyrling, f.eks. på 0,03%, også i området med ringe samlede koncentrationer af salpetersyrling på f.eks. mindre end 0,1%, som ved diazoteringen af aromatiske aminer, der er tungtopløselige i vandige systemer, især er gængse ved reaktionsafslutningen, frembringer let målelige forandringer i størrelsesordenen ca. 30 ppm NO_x (x er et brudt tal mellem 1 og 2) over reaktionsrummet, når der ved hjælp af en omrører sørges for en ensartet koncentration på alle steder i opløsningen, der skal måles, samt for en stadig fornyelse af overfladen. Også en lille forandring i koncentrationen af salpetersyrling

bevirker sekundhurtigt en forandring i indholdet af nitrose gasser i luftrummet over opløsningen, der i overensstemmelse med teknikens stadi straks kan måles og registreres. Dermed er det muligt at styre reaktionens fortsættelse automatisk, 5 således at det kun er nødvendigt at opretholde ringe, ensartede overskud af salpetersyrling i reaktionsopløsningen, hvorved omgivelserne kun belastes minimalt med nitrose gasser, og reaktionen kan føres til ende med den størst mulige nøjagtighed. På denne måde undgås der ved de langsomt diazo-

10 terbare aminer 5-nitro-2-aminoanisol og 3-nitro-4-aminotoluen større overskud af salpetersyrling, og opnås alligevel tilstrækkelige diazoteringshastigheder og høje udbytter. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen måles ikke kun koncentrationen af nitrose gasser i luftrummet over reaktionszonen, 15 men også nedgangen i indholdet af nitrose gasser i luftrummet i afhængighed af tiden, da ved den chargevise reaktionsgen-nemførelse diazoteringshastigheden ved afslutningen af reaktionen som følge af nedgangen i aminkoncentrationen i reaktionsbeholderen bliver ringere. Overskrides ved portionsvis

20 tilsætning af natriumnitrit til diazoteringsblandingen en bestemt tid for koncentrationsfaldet af nitrose gasser fra en bestemt øvre til en bestemt nedre værdi, betyder dette, at der næppe stadig sker en diazoteringsreaktion, og at reaktionen praktisk taget er afsluttet. Ved overholdelse af 25 sådanne, fastlagte grænseværdier kan udbyttet forøges, hvorved en miljøvenlig bortskaffelse af ikke omsatte bestanddele fra en diazotering lettes.

Opfindelsen angår således en særlig fremgangsmåde til styring af chargevist gennemførte diazoteringsreaktioner, hvilken 30 fremgangsmåde er ejendommelig ved, at luften over den ved kraftig gennemblanding til stadighed fornyede overflade af reaktionsblandingen, der indeholder 5-nitro-2-aminoanisol eller 3-nitro-4-aminotoluen som aromatisk amin og salpetersyrling, frasuges med konstant hastighed, indholdet i den 35 frasugede luft af ved delvis spaltning af salpetersyrling dannede, nitrose gasser måles, og tilførslen af salpetersyr-

ling eller et denne ved reaktionsbetingelserne dannende, opløst stof til den forelagte amin automatisk afbrydes, når indholdet i den frasugede luft af nitrøse gasser når en på forhånd valgt øvre grænseværdi mellem 75 og 300 ppm og automatisk igen frigives, når indholdet i den frasugede luft af nitrøse gasser når en på forhånd valgt nedre grænseværdi mellem 5 og 45 ppm, idet endepunktet for diazoteringen af den aromatiske amin angives ved et for denne amin specifikt tidsinterval mellem 1 og 30 minutter, der gennemløbes ved faldet i koncentrationen af nitrøse gasser fra den øvre til den nedre grænseværdi.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan desuden valgfrit og fortrinsvis gennemføres således, at

a) tilførslen af salpetersyring eller et denne ved reaktionsbetingelserne dannende, opløst stof automatisk frigives delvis, når den øvre grænseværdi igen underskrides, og frigives helt, når den nedre grænseværdi nås,

b) den øvre grænseværdi fastlægges til 100 ppm, den nedre grænseværdi til 10 ppm, og et tidsinterval ved faldet fra den øvre til den nedre grænseværdi på 3-30 minutter som endepunkt for diazoteringen,

c) tilførslen af salpetersyring eller et denne ved reaktionsbetingelserne dannende, opløst stof varer fra 10 minutter til 6 timer,

d) der som salpetersyring-dannende stof anvendes en vandig opløsning af natriumnitrit,

e) indholdet af nitrøse gasser udelukkende måles i en delstrøm af den over reaktionsblandingen frasugede luft.

30 Eksempel 1

336 kg (2,0 mol) 5-nitro-2-aminoanisol suspenderes i 3000 liter vand med 530 liter saltsyre (31% 's). Suspensionen afkøles til 5°C ved tilsætning af is, og der tilsættes ialt 264 liter af en 40% 's opløsning af natriumnitrit i vand (tilløbshastighed: 400 liter/time). Temperaturen holdes

0

der ved mellem 5 og 7°C ved yderligere tilsætning af is. Beholderens indhold gennemblandes kraftigt under diazoteringen. Luftlaget over beholderen frasuges med en hastighed på 2000 m³/time. I den frasugede luftstrøm måles indholdet af nitrøse gasser, bestemt som NO₂. Så snart en værdi på 80 ppm overskrides, spærrer en regulering den videre tilførsel af natriumnitrit-opløsning. Falder indholdet af nitrøse gasser i den frasugede luft til værdier under 40 ppm, flyder der igen natriumnitrit-opløsning til reaktionsbeholderen. Varer faldet i indholdet af nitrøse gasser fra 80 til 40 ppm længere end 15 minutter, er reaktionen afsluttet og en fuldstændig diazotering nået. Udbyttet udgør herved næsten 100%, den samlede tid ca. 2 timer.

I diazoniumsalt-opløsningen kan der kun eftervises et ringe natriumnitrit-overskud, hvilket gør opløsningen egnet til koblingsreaktionen efter filtrering.

Eksempel 2

20

1600 kg 3-nitro-4-aminotoluen suspenderes i 2500 liter vand og 3300 liter saltsyre (31%'s), afkøles ved tilsætning af is til 8-10°C og diazoteres ved tilførsel af natriumnitrit-opløsning (40%'s).

25

I begyndelsen af diazoteringsreaktionen tilsættes der 150 liter natriumnitrit-opløsning med en tilløbshastighed på 500 liter/time, de næste 1100 liter tilsættes med en tilløbshastighed på 1000 liter/time og resten med en tilløbshastighed på 250 liter/time. Under reaktionen omrøres beholderens indhold kraftigt, og temperaturen holdes ved yderligere tilsætning af is under 10°C. Luften over væskeoverfladen frasuges i en strøm på 2500 m³/time; i en delstrøm måles indholdet af nitrøse gasser, bestemt som NO₂.

30

Så snart indholdet af nitrøse gasser stiger til over værdien på 80 ppm, afbrydes tilførslen af natriumnitrit-opløsning. Så snart værdien falder til under 80 ppm, åbnes tilløbet igen, hvorved ved et indhold på 40 ppm den tidligere

35

0

angivne tilløbshastighed nås. Lukkes tilløbsventilen i slutfasen af reaktionen helt, fordi reaktionshastigheden som følge af den lave koncentration af reaktionsdeltagerne er særdeles ringe, kan den tid, der er nødvendig til at udvirke et fald i koncentrationen af nitrøse gasser i den frasugede luft fra 80 til 40 ppm, bestemmes, reaktionsendepunktet. Ud-
gør tidsrummet for faldet mere end 25 minutter, er reaktionen praktisk taget afsluttet.

Efter 6 timer er der forbrugt 1385 liter natriumnitritopløsning, og det umalede 3-nitro-4-aminotoluen er diazoteret med 99%.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til styring af chargevist gennemførte diazoteringsreaktioner, k e n d e t e g n e t ved, at luften over den ved kraftig gennemblending til stadighed fornyede
5 overflade af reaktionsblandingen, der indeholder 5-nitro-2-aminoanisol eller 3-nitro-4-aminotoluen som aromatisk amin og salpetersyrning, frasuges med konstant hastighed, indholdet i den frasugede luft af ved delvis spaltning af salpetersyrning dannede, nitrøse gasser måles, og tilførslen af
10 salpetersyrning eller et denne ved reaktionsbetingelserne dannende, opløst stof til den forelagte amin automatisk afbrydes, når indholdet i den frasugede luft af nitrøse gasser når en på forhånd valgt øvre grænseværdi mellem 75 og 300 ppm og automatisk igen frigives, når indholdet i den
15 frasugede luft af nitrøse gasser når en på forhånd valgt nedre grænseværdi mellem 5 og 45 ppm, idet endepunktet for diazoteringen af den aromatiske amin angives ved et for denne amin specifikt tidsinterval mellem 1 og 30 minutter, der gennemløbes ved faldet i koncentrationen af nitrøse
20 gasser fra den øvre til den nedre grænseværdi.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at tilførslen af salpetersyrning eller et denne ved reaktionsbetingelserne dannende, opløst stof automatisk frigives delvis, når den øvre grænseværdi igen underskrides,
25 og frigives helt, når den nedre grænseværdi nås.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den øvre grænseværdi fastlægges til 100 ppm, den nedre grænseværdi til 10 ppm og et tidsinterval ved faldet fra den øvre til nedre grænseværdi på 3-30 minutter som endepunkt for diazoteringen.
30

4. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at tilførslen af salpetersyrning eller et denne ved reaktionsbetingelserne dannende, opløst stof varer fra 10 minutter til 6 timer.

35 5. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at der som salpetersyrning-dannende

stof anvendes en vandig opløsning af natriumnitrit.

6. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1 til 5, k e n -
d e t e g n e t ved, at indholdet af nitrose gasser udeluk-
kende måles i en delstrøm af den over reaktionsblandingen
5 frasugede luft.