

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198 793

(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(61)
(23) Výstavní priorita 05 06 78
(22) Přihlášeno PV 3623 - 78
(21)

(51) Int. Cl.³ C 09 B 27/00
C 07 C 113/00

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 04 82

(75)
Autor vynálezu

V E S E L Ý Miloslav ing., P A R D U B I C E ,
P L E C H Á Č E K Václav ing., H A B Ř I N K A ,
Z V Ě Ř I N A Vladimír RNDr. CSc. a
B O H Á Č Zdeněk ing., P A R D U B I C E

(54) Způsob automatické syntézy konstantního množství n mol diazosloučenin

1

Vynález se týká nového způsobu technického vedení diazotace aromatických aminů, který umožňuje opakovanou automatickou syntézu konstantního množství tepelně značně nestálých diazosloučenin při poměrně vysoké teplotě ve velmi krátkém čase i při značném kolísání násad reakčních komponent.

Diazotace aromatických aminů patří mezi nejvýznamější chemické pochody používané v barvářském průmyslu a tvoří základ syntézy většiny azobarviv. Technické diazotace se do dnes téměř bez výjimek provádějí klasickým způsobem ve velkobjemových nádobách, reakční směs se většinou chladí na 0 až 10 °C. Vznikající diazolatky, které se připravují jako meziproducty pro syntézu barviv nebo i jiných aromatických sloučenin, jsou totiž v řadě případů již při teplotě okolí velmi nestálé. Reakční směs se téměř výhradně ochlazuje přímo vhašováním ledu, neboť použití chladících hadů a různých výměníků tepla bývá obvykle spojeno s technickými potížemi. Avšak i přímé chlazení ledem samo o sobě přináší řadu nevýhod, např. zbytečné zředování reakční směsi, fyzické zatěžování obsluhy nebo nutnost použití mechanizačních prostředků. Nadměrné zředění reakční směsi často nepříznivě ovlivňuje průběh následujících reakcí, např. kopulace, ztěžuje izolace barviva a způsobuje tak ztráty na výtěžku, zhoršuje ekonomii filtrace nebo sušení a zvyšuje potíže s odpadními vodami.

Uvedené nevýhody je možno v některých případech odstranit nebo alespoň omezit kontinuací procesu diazotace. Tento postup se však setkává s řadou těžkostí, které vyplývají z některých zvláštností barvářské výroby, a proto nenašel v této oblasti větší uplatnění. Určitého pokroku bylo dosaženo navržením způsobu výroby azobarviv spočívajícího v tom, že syntéza se provádí automaticky diskontinuálně v poměrně malých nádobách s relativně velkými vypouštěcími otvory. (Čs. autorské osvědčení č. 150061). Podstatné zkrácení mimoreakčních časů, kterého je možno tímto postupem dosáhnout, dovoluje teoreticky vést diazotaci při vyšší teplotě, a tím i zkrátit dobu potřebnou ke zreagování aminu. Vzhledem k tomu, že realizace uvedeného postupu je více nebo méně podmíněna plnou automatizací procesu, vyvstává technicky obtížně řešitelný problém vedení vlastní reakce včetně dávkování jednotlivých složek, tj. aminu a diazotačního činidla, v přesném, předem stanoveném poměru v tak krátkém časovém rozmezí, aby diazotace mohla být ukončena a vzniklá reakční směs zpracována dříve, než dojde ve větší míře k rozkladu termolabilní diazosloučeniny. Částečně tuto otázku řeší způsob výroby diazosloučenin podle autorského osvědčení č. 176753 a především potom způsob automatické výroby konstantního množství diazosloučenin podle autorského osvědčení č. 192737. Přestože poslední z uvedených řešení přináší řadu výhod, vykazuje i některé nedostatky, které snižují univerzálnost jeho použití především v případě syntézy diazosloučenin s velmi nízkou tepelnou stabilitou. Vyžaduje totiž poměrně přesné dávkování reakčních složek podle předem stanoveného programu, neboť již malé kolísání násad má za následek neúměrné prodloužení doby, po kterou probíhá diazotace, a tím i zvýšení ztrát, způsobených rozkladem diazolatky.

Uvedené nedostatky dosud známých způsobů automatické syntézy diazolaték řeší způsob automatické syntézy konstantního množství n mol diazosloučenin v časově uzavřeném, automaticky se opakujícím cyklu, založený na automatickém smísení xn mol aromatického aminu s n mol diazotačního činidla v přítomnosti minerální kyseliny a dostatečném přídávku zbyváajícího množství $(1-x)n$ mol aromatického aminu, potřebného k vytvoření celkového množství n mol diazolatky a dávkovaného do reakční směsi na základě údajů analyzátoru periodicky v dávkách předem určené velikosti podle autorského osvědčení č. 192737, který podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že množství aminu, jehož dávkování je řízeno analyzátozem, se v každém cyklu automaticky vyhodnocuje a množství aminu přidávané do reakční směsi nezávisle na údajích analyzátoru se v následujících cyklech, s výhodou však v cyklu bezprostředně následujícím automaticky upravuje na hodnotu

$$n - q \cdot \frac{(1-x)n}{y}, \text{ přičemž } n \text{ v závislosti na velikosti}$$

aparatury značí 1 až 10 000, q je celé číslo 1 až 10, x značí 0,600 až 0,999 a y značí počet dávek aminu přidávaného v průběhu vyhodnocovaného cyklu do reakční směsi na základě údajů analyzátoru.

Hlavní výhoda řešení podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že doba potřebná pro technickou diazotaci se téměř neliší od doby teoreticky nutné i v případě značného kolísání koncentrace dávkovaného roztoku nebo suspenze aminu. Náhlá změna koncentrace se projeví určitým prodloužením diazotace pouze v jednom reakčním cyklu. V dalších cyklech se základní

násada diazokomponenty automaticky koriguje a čas potřebný pro diazotaci se opět zkrátí na původní hodnotu. Způsob syntézy konstantního množství diazosloučenin podle tohoto vynálezu tedy ve většině případů umožňuje i zpracování zásobních roztoků nebo suspenzí, jejichž koncentrace nebyla předem analyticky stanovena. Zkrácení procesu diazotace na minimum dovoluje adiabatickou syntézu i těch nejméně stabilních diazosloučenin prakticky bez snížení výtěžku. Uvedený způsob je však velmi vhodný i pro zpracování silně negativně substituovaných aminů, neboť zajišťuje stálý přebytek kyseliny dusité v reakční směsi i při značném kolísání množství dávkovaných komponent, a tím omezuje možnost vzniku nežádoucích triazenů.

Použití vynálezu je dokumentováno následujícími příklady, které jsou uvedeny, aniž by vymezovaly nebo omezovaly předmět vynálezu. Většina v dalším textu uváděných roztoků a suspenzí je charakterizována molárními koncentracemi.

Příklad 1

Do diazotačního reaktoru se ze zásobníků automaticky napustí 96,0 litrů 10 °C teplého cca 0,5M roztoku hydrochloridu anilinu, obsahujícího asi 60 mol volné kyseliny chlorovodíkové a ihned nato během 30 sekund 10,0 litrů 5M dusitanu sodného. Po 30 sek. míchání se počne periodicky v 20 sekund.intervalech připouštět v dávkách po 0,4 litrů ca 0,5 M roztok hydrochloridu anilinu. Regulační obvod ukončí dávkování v okamžiku, kdy obsah kyseliny dusité v reakční směsi poklesne pod předem určenou hodnotu. Počet dávek, který závisí na koncentraci aminu, a který v případě použití přesně 0,5 M roztoku činí 10, uloží automat, jímž je diazotační zařízení vybaveno, do paměti. Získaný roztok 50 mol benzendiazoniumchloridu se z reaktoru vypustí a proces diazotace se automaticky opakuje s tou změnou, že zároveň s předem zvolenou násadou 96,0 litrů roztoku hydrochloridu anilinu napustí automat do diazotačního reaktoru 3,6 litrů téhož roztoku, tj.množství odpovídající devíti dávkám. Po 30 sekundách míchání se automaticky napustí dalších 0,4 litrů roztoku aminu. Do 20 sekund poklesne obsah kyseliny dusité v reakční směsi pod předem určenou hodnotu a regulační obvod diazotaci ukončí. Po vyprázdnění reaktoru se celý proces automaticky opakuje.

Sníží-li se v průběhu výroby koncentrace aminu například na 0,49 M, nestačí jedna dávka 0,4 litrů k tomu, aby koncentrace kyseliny dusité v reakční směsi poklesla pod předepsanou hodnotu. V tomto případě přidá automat na základě údajů analyzátoru do reaktoru v 30 s intervalech celkem 6 dávek roztoku hydrochloridu anilinu, tj. tolik, kolik je zapotřebí ke zreagování veškerého diazotačního činidla. V dalším cyklu potom zároveň se základní neměnnou násadou 96,0 litrů roztoku aminu napustí automat do reaktoru 5,6 litrů téhož roztoku, tj. množství odpovídající čtrnácti dávkám. Po 30 sekundách míchání se zbývající přebytek diazotačního činidla automaticky odstraní jednou dávkou, tj. 0,4 litrů roztoku hydrochloridu anilinu.

Zvýší-li se v průběhu další výroby koncentrace aminu z 0,49 M opět na 0,5 M, poklesne koncentrace kyseliny dusité v reakční směsi pod předepsanou hodnotu ihned po nadávkování

96,0 litrů + 5,6 litrů tj. celkem 101,6 litrů aminu a diazotace se ukončí. V každém následujícím cyklu se potom celková dávka hydrochloridu anilinu snižuje vždy o 0,4 litrů tak dlouho, dokud celkové množství roztoku aminu přidávaného nezávisle na údajích analyzátoru nepoklesne na 99,6 litrů tj. dokud analyzátor nezaznamená po 30 s prodlevě přebytek kyseliny dusité v reakční směsi. Tento přebytek se potom odstraní přidávkou 0,4 litrů roztoku hydrochloridu anilinu, diazotace se automaticky ukončí a celý cyklus se potom beze změny opakuje tak dlouho, dokud se opět nezmění koncentrace roztoků reakčních složek.

Uvedeným způsobem je možno diazotovat řadu aromatických aminů, dávkovaných do reaktoru s výhodou ve formě solí s anorganickými kyselinami nebo zásadami, nejčastěji ve formě vodných roztoků nebo suspenzí. Postup je vhodný především pro ty aminy, které poskytují tepelně velmi málo stabilní diazoniové soli, vyžadující co nejrychlejší zpracování. Jde např. o methylaniliny, dimethylaniliny, ethylaniliny, ethoxyaniliny, 4-aminoacetanilid, diaminodifenyloamin, benzidin, tolidin, dianisidin apod. U některých pomalu reagujících aromatických aminů lze uvedený postup s výhodou použít například tehdy, probíhá-li diazotace při relativně vysoké teplotě, někdy až při 80 °C. I v tomto případě bývá obvykle vhodné zkrátit dobu existence vzniklé diazosloučeniny na minimum. Jde například o substituované o-aminofenoly, např. o 6-nitro-4-aminofenol, 4-chlor-2-aminofenol, 2-aminofenol-4-sulfamid, 2-aminofenol-4-methylsulfamid, 2-aminofenol-5-sulfamid, 2-aminofenol-4-methylsulfon, kyselinu 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfonovou, 2-aminofenol-4-sulfonovou atd.

Příklad 2

Do diazotačního reaktoru se ze zásobníků v přibližně stejném časovém úseku automaticky napustí během cca 20 s 100 litrů vody, 0,0 litrů 5 M roztoku dusitanu sodného a 45,0 litrů 80 °C teplého 0,8 M roztoku hydrochloridu p-nitranilinu, obsahujícího cca 144 mol volné kyseliny chlorovodíkové. Po 5 sekund. míchání se počne periodicky v 3 sek. intervalech připouštět v dávkách po 0,2 litrů roztok hydrochloridu p-nitranilinu výše uvedeného složení. Regulační obvod ukončí dávkování v okamžiku, kdy obsah kyseliny dusité v reakční směsi poklesne pod předem určenou hodnotu. Počet dávek, který závisí na koncentraci aminu, a který v případě použití přesně 0,8 M roztoku činí 25, uloží automat, jímž je diazotační zařízení vybaveno, do paměti. Získaný roztok 40 mol p-nitrobenzediazoniumchloridu se z reaktoru vypustí a proces diazotace se automaticky opakuje s tou změnou, že zároveň s předem zvolenou násadou 45,0 litrů roztoku hydrochloridu p-nitranilinu napustí automat do diazotačního reaktoru 4,0 litrů téhož roztoku, tj. množství odpovídající dvaceti dávkám. Po 5 s míchání se v 3 s. intervalech automaticky napustí dalších 5 dávek po 0,2 litrech roztoku aminu. Obsah kyseliny dusité v reakční směsi klesne pod předem určenou hodnotu a regulační obvod diazotaci ukončí. Po vyprázdnění reaktoru se celý proces automaticky opakuje.

Sníží-li se v průběhu výroby koncentrace roztoku hydrochloridu p-nitranilinu například na 0,785 M, přidá automat na základě údajů analyzátoru do reaktoru v 3 s intervalech celkem 10 dávek roztoku aminu, tj. tolik, kolik je zapotřebí ke zreagování veškerého

diazotačního činidla. V dalším cyklu potom zároveň se základní neměnnou zásadou 45,0 litrů hydrochloridu p-nitranilinu napustí automat do reaktoru 5,0 litru téhož roztoku, tj. množství odpovídající pětadvaceti dávkám. Po 5 s míchání se zbyvajícím přebytek diazotačního činidla automaticky odstraní pěti dávkami, tj. celkem 1,0 litrů roztoku aminu.

Zvýší-li se během výroby koncentrace roztoku diazokomponenty z 0,785 M například na 0,795 M, ukončí regulační obvod diazotaci již po přidávku dvou dávek, tj. celkem 0,4 litrů. V dalším cyklu potom zároveň se základní zásadou 45,0 litrů roztoku hydrochloridu p-nitranilinu napustí automat do reaktoru 4,4 litrů téhož roztoku, tj. množství odpovídající dvaadvaceti dávkám. Po prodlevě 5 s se zbyvajícím přebytek diazotačního činidla automaticky odstraní pěti dávkami, tj. celkem 1,0 litrů roztoku aminu. Po vyprázdnění reaktoru se celý proces diazotace beze změn opakuje.

Zvýší-li se v průběhu další výroby koncentrace aminu natolik, že k ukončení diazotace není zapotřebí ani jediné dávky 0,2 litrů diazokomponenty, v cyklu bezprostředně následujícím se do reaktoru automaticky napustí pouze základní neměnná zásada 45,0 litrů roztoku aminu a veškerý přebytek diazotačního činidla potom postupně zreaguje s aminem, přidávaným do reakční směsi podle údajů analyzátoru v dávkách po 0,2 litrů. V dalším cyklu se potom předkládané množství roztoku hydrochloridu p-nitranilinu automaticky upraví tak, aby k ukončení diazotace bylo zapotřebí opět pěti dávek po 0,2 litrů.

Příklad 3

Do diazotačního reaktoru se ze zásobníků automaticky napustí 45,0 litrů 0,8 M roztokusodné soli kyseliny sulfanilové a 20,0 litrů 5 M kyseliny chlorovodíkové. K vytvořené suspenzi se automaticky přidá 0,0 litrů 5 M roztoku dusitanu sodného. Další postup je stejný jako v druhém příkladě, pouze prodleva po napuštění diazotačního činidla činí 30 s a dávky po 0,2 litrů sodné soli kyseliny sulfanilové se přidávají ve 20 sekundových intervalech.

V druhém a třetím příkladě uvedené postupy diazotace jsou s malými obměnami použitelné pro většinu aromatických aminů, s výhodou však těch, které nejsou jmenovány v prvním příkladě. Diazokomponenty mohou být do reaktoru dávkovány ve formě solí s anorganickými kyselinami nebo zásadami, nejčastěji ve formě roztoků nebo suspenzí. Postup je vhodný především pro aminy, které za daných podmínek reagují s diazotačním činidlem dostatečně rychle a/nebo pro aminy, které vytvářejí tepelně stálější diazosloučeniny, než aminy uvedené v prvním příkladě. Způsobem popsaným v druhém a třetím příkladě lze tedy s výhodou zpracovávat diazokomponenty benzenové a naftalenové řady obsahující v molekule například skupiny karboxylovou, sulfonovou, dále substituenty Cl, Br, NO₂, CN, CB₃, CONR¹R², COOR³, SO₂NR¹R², SO₂R³, kde R¹ značí vodík, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo případně substituovaný fenyl, R² značí vodík nebo alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku a R³ značí alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo případně substituovaný fenyl. V úvahu přicházejí i obdobně substituované deriváty benzidinu, jakož i diazotovatelná azobarviva obsahující v molekule aminoskupinu.

Přítomnost dalších i elektro pozitivních substituentů v molekule aminu naní na zá vadu. Z řady aromataických aminů, které je možno uvedeným způsobem výhodně diazotovat, lze uvést například kyseliny aminobenzensulfonové i disulfonové, anisidinsulfonové, aminotoluen-sulfonové, nitranilinsulfonové, naftylaminsulfonové, -disulfonové a -trisulfonové, amino-naftolsulfonové i -disulfonové, dále například kyselinu anthranilovou, 4-aminobenzoovou, 2-chloranilin-5-sulfonovou, 4-chloranilin-3-sulfonovou, 4-aminodifenylaminsulfonovou, 2-chlor-4-aminotoluen-5-sulfonovou, 4-sulfoanthranilovou, acetyl-1,3-fenylendiamin-4-sulfonovou, 1,4-fenylendiamin-2-sulfonovou. Z aminů neobsahujících v molekule sulfo-resp. karboxyskupinu lze jmenovat např. nitroaniliny, chlornitraniliny, chlor- a dichloraniliny, chlortoluidiny, 4-nitro-2-aminoanisol, 4-toluidin-2-sulfanilid, 1-aminobenzen-4-methyl-2-(N-fenyl-N-izopropyl) sulfamid apod. Uvedeným postupem je možno s výhodou diazotovat aromatické aminy, obsahující v molekule skupiny $-SO_2CH_2CH_2X$, kde zbytek X značí -OH, -Cl, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OPO_3H_2$, $-N(CH_3)_2$, dále skupinu $-N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3H$ apod. Jedná se například o 3-aminofenyl- β -sulfatoethylsulfon, 3-amino-4-methoxyfenyl- β -sulfatoethylsulfon, 4-amino-2-methyl-5-methoxyfenyl- β -sulfatoethylsulfon, 3(4-aminobenzoyl)aminofenyl-sulfatoethylsulfon, 4-amino-3-methoxyfenyl- β -sulfatoethylsulfon atd.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob automatické syntézy konstantního množství n mol diazosloučenin v časově uzavřeném, automaticky se opakujícím cyklu, založený na automatickém smísení n mol aromatického aminu s n mol diazotačního činidla v přítomnosti minerální kyseliny a dodatečném přídavku zbývajícího množství $(1-x)n$ mol aromatického aminu, potřebného k vytvoření celkového množství n mol diazolatky a dávkovaného do reakční směsi na základě údajů analyzátoru periodicky v dávkách předem určené velikosti, vyznačený tím, že množství aminu, jehož dávkování je řízeno analyzátozem, se v každém cyklu automaticky vyhodnocuje a množství aminu přidávané do reakční směsi nezávisle na údajích analyzátoru se v následujících cyklech, s výhodou však v cyklu bezprostředně následujícím automaticky upravuje na hodnotu $n - q \cdot \frac{(1-x)n}{y}$, přičemž n v závislosti na velikosti aparatury značí 1 až 10 000, q je celé číslo 1 až 10, x značí 0,600 až 0,999 a y značí počet dávek aminu přidávaného v průběhu vyhodnocovaného cyklu do reakční směsi na základě údajů analyzátoru.