



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208429
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 19/00

(22) Přihlášeno 16 10 79
(21) (PV 6996-79)

(40) Zveřejněno 31 12 80

(45) Vydáno 01 02 84

(75)
Autor vynálezu

VESELÝ MILOSLAV ing., PARDUBICE, PLECHÁČEK VÁCLAV ing.,
ROHOVLÁDOVA BĚLA a BOHÁČ ZDENĚK ing., PARDUBICE

(54) Způsob sledování tepelných změn provázejících chemické pochody a zařízení
k provádění tohoto způsobu

Předmětem vynálezu je způsob průběžného sledování rychlosti teplotních změn provázejících chemické pochody měřením teploty v pomocném prostoru, periodicky naplňovaném reakční směsí a zařízení k provádění tohoto způsobu tvořené měřicí nádobou, s výhodou tepelně izolovanou, opatřenou jedním či více uzavíratelnými otvory pro přívod a obvod reakční směsi či pomocného plynu, teploměrem, případně míchadlem.

Vynález se týká způsobu průběžného sledování rychlosti teplotních změn provádějících chemické reakce a zařízení vhodné k tomuto sledování. Rozšiřuje možnosti automatického řízení chemických pochodů, založeného na měření a vyhodnocování teplotních změn reakční směsi způsobených reakčním teplem.

Součástí 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 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 i reakční doba. Na jejím dodržení závisí často nejen výkon výrobního zařízení, ale i výtěžek a jakost produktu. V těchto případech bývá výhodné kontinuálně vyhodnocovat složení reakční směsi vhodnými analyzátory a na základě jejich údajů proces automaticky nebo ručně ukončit. Dosud vyvinuté analyzátory však umožňují sledovat pouze malou část chemických reakcí.

Je všeobecně známo, že chemické reakce jsou provázeny větším či menším tepelným efektem. Této skutečnosti se však k objektivnímu sledování a případně k řízení chemických procesů při průmyslové syntéze podařilo využít pouze ojediněle, např. u reakcí probíhajících v adiabatickém průtočném reaktoru. Známá je i aplikace průtočné enthalpiometrie, umožňující automatickou analýzu reakční směsi se zpětnou vazbou na výrobní proces. Širšímu uplatnění termometrických metod v uvedené oblasti, především pak při řízení diskontinuálních procesů, bránila dosud řada faktorů. Tepelné změny, provádějící 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 kolísající teplotou okolí, průběhem vedlejších a následných reakcí, jakož i reakcí pomocných látek, např. neutralizací, dále rozpouštěním či vylučováním reakčních složek s reakčních produktů.

Podle A. O. č. 205 687 je možno výše uvedené rušivé vlivy v řadě případů eliminovat a chemické procesy objektivně sledovat, řídit a ukončovat tak, že se kontinuálně nebo periodicky měří rychlost teplotní změny reakční směsi, přičemž pokles této rychlosti nebo s výhodou snížení rychlosti tohoto poklesu na předem zvolenou hodnotu se využívá jako signál ke změně reakčních podmínek anebo k ukončení procesu. I tento postup má však některé nevýhody, které omezují možnosti jeho využití. Není vhodný pro sledování a řízení izotermě vedených reakcí, v některých případech není použitelný tehdy, je-li reakční směs třeba chladit či zahřívát. Není dostatečně přesný také tam, kde tepelné zabarvení chemické reakce je vzhledem

k výměně tepla s okolím příliš malé. Aplikace výše uvedeného postupu může být znesnadněna i nedostatečnou tepelnou homogenitou reakční směsi ve větších a špatně tepelně izolovaných či nedokonale míchaných nádobách.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob sledování tepelných změn provádějících chemické pochody, který podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se měří teplota reakční směsi v pomocném prostoru periodicky naplňovaném vzorkem reakční směsi odebíraným z reakčního prostoru.

Zařízení podle vynálezu je tvořeno měřicí nádobou, s výhodou tepelně izolovanou, opatřenou jedním nebo více případně uzavíratelnými otvory pro periodický přívod a odvod reakční směsi, teploměrem a s výhodou míchadlem. Zařízení může být podle vynálezu dále opatřeno jedním nebo více otvory pro přívod anebo odvod pomocného plynu.

Kvapalinu v měřicí nádobě libovolného tvaru lze vyměňovat čerpadlem nebo pneumaticky s použitím stlačeného plynu či vakua. Někdy je možno k výměně využít proudění reakční směsi v reaktoru.

Nádoba, v níž se sledují tepelné změny provádějící chemické pochody, může být tvořena částí potrubí, jímž protéká reakční směs. Obsah této části potrubí je pak od zbývajících reakční směsi periodicky oddělován dvěma uzavíracími orgány, např. ventily či kohouty, s výhodou však klapkami. Obecně je výhodné, aby těleso měřicí nádoby mělo co nejmenší tepelnou kapacitu.

Tento nový způsob sledování tepelných změn provádějících chemické reakce, jakož i zařízení určené k provádění tohoto způsobu jsou vhodné pro kontinuální i diskontinuální procesy. U nepřetržitých pochodů bývá někdy výhodné sledovat tepelné změny ve dvou nebo více vzorcích reakční směsi odebíraných současně z různých míst reakčního prostoru. Jedná se tedy o vzorky reakční směsi s různou, předem definovanou dobou prodlení v reaktoru. Podle rozdílu nebo poměru rychlosti teplotních změn v jednotlivých nádobkách, periodicky naplňovaných reakční směsí, lze usuzovat na průběh reakce.

Způsob i zařízení dle tohoto vynálezu jsou určeny především pro sledování tepelných změn provádějících chemické reakce. V některých případech jsou však vhodné i pro sledování tepelných změn souvisejících s krystalizací či rozpouštěním.

Na přiložených výkresech je znázorněno příkladné provedení zařízení podle vynálezu. Obr. 1 znázorňuje měřicí nádobu, opatřenou dvěma oddělenými otvory pro přívod a odvod reakční směsi, obr. 2 nádobu vybavenou navíc otvorem pro přívod pomocného plynu. Na obr. 3 je schéma měřicí nádoby s jedním společným otvorem pro přívod i odvod reakční směsi a se dvěma otvory pro přívod a odvod pomocného plynu, na obr. 4 schéma nádoby, opatřené kromě otvorů pro přívod a odvod kapaliny zásobníkem použité reakční

směsi. Obr. 5 znázorňuje dvě měřicí nádoby tvořící součást trubkového reaktoru.

Na obr. 1 je pomocný prostor, v němž se měří teplota reakční směsi, tvořen Dewarovou nádobou 1, opatřenou teploměrem 3 a míchadlem 4. Do otvorů 2 je zaústěna trubka 6 s ventilem 10 pro přívod a trubka 7 s ventilem 10 pro odvod reakční směsi.

Z reaktoru se periodicky v předepsaných časových intervalech čerpadlem či pneumaticky dopravuje trubkou 6 do měřicí nádoby 1 čerstvá reakční směs, která použitou reakční směs, jejíž teplotní změny byly teploměrem 3 již změřeny, vytlačí trubkou 7 zpět do reaktoru. Míchadlo 4 je trvale v činnosti.

Na obr. 2 je schematicky znázorněna měřicí nádoba 1, která kromě součástí, jimiž je vybaveno zařízení uvedené na obr. 1, je opatřena otvorem 5 pro přívod stlačeného plynu, do něhož je zaústěna trubice 8 s ventilem 10.

Čerstvá reakční směs periodicky přitéká z reaktoru do měřicí nádoby 1 přes zpětný ventil 10 přívodní trubkou 6 samospádem a po ukončení měření je z nádoby 1 trubkou 7 vytlačována pomocným plynem, např. vzduchem či dusíkem, přiváděným trubkou 8, zpět do reaktoru.

Další možné řešení je znázorněno na obr. 3. Měřicí nádoba 1 s teploměrem 3 a míchadlem 4 je opatřena trubkou 8 pro přívod a trubkou 9 pro odvod pomocného plynu. Obě trubky, vybavené uzavíracími ventily 10 jsou zaústěny do otvorů 5. Nádoba 1 je dále opatřena pouze jediným otvorem 2 se zaústěnou trubkou 6.

Do nádoby 1, která se trubkou 9 evakuuje, se nasává otvorem 2 a trubkou 6 čerstvá reakční směs z reaktoru. Po předepsané prodlevě, během níž probíhá měření teploty v nádobě 1 podle předem stanoveného programu, se použitá kapalina vytlačí pomocným plynem, přiváděným trubkou 8, opět otvorem 2 a trubkou 6 zpět do reaktoru. Tento cyklus se periodicky opakuje. V průběhu měření se reakční směs míchá míchadlem 4.

Na obr. 4 je znázorněna měřicí nádoba 1, opatřená teploměrem 3, míchadlem 4 a dvěma otvory 2, do nichž je zaústěna jednak trubka 6 se zpětným ventilem 10, jednak trubka 7 se zpětným ventilem 10, spojující nádobu 1 s pomocnou nádobkou 11, opatřenou trubicí 8, zapojenou přes trojcestný ventil 12 na přívod stlačeného plynu, a trubicí 9, zapojenou na vakuum. Pomocná nádoba 11 je dále opatřena trubicí 13 s klapkou 14. Ventil 12 a klapka 14 jsou ovládaný automaticky.

Reakční směs se přes měřicí nádobu 1 nasaje do pomocné nádoby 11, odkud se pak stlačeným plynem vytlačí zpět do reaktoru. Mezitím v nádobě 1 probíhá po předepsané prodlevě měřené teploty. Tento pracovní cyklus se v předem stanovených intervalech nepřetržitě opakuje.

Ke sledování kontinuálního procesu může sloužit zařízení schematicky znázorněné na obr. 5. Konec trubkového reaktoru 15 je opatřen dvěma

měřicími nádobami 1, které jsou tvořeny stěnami potrubí, jímž proudí reakční směs. Každá z těchto nádob je opatřena teploměrem 3 a otvory 2 pro přítok a odtok reakční směsi. Od zbývajících potrubí jsou tyto nádoby 1 odděleny uzavíracími orgány 10, v tomto případě automaticky ovládanými klapkami.

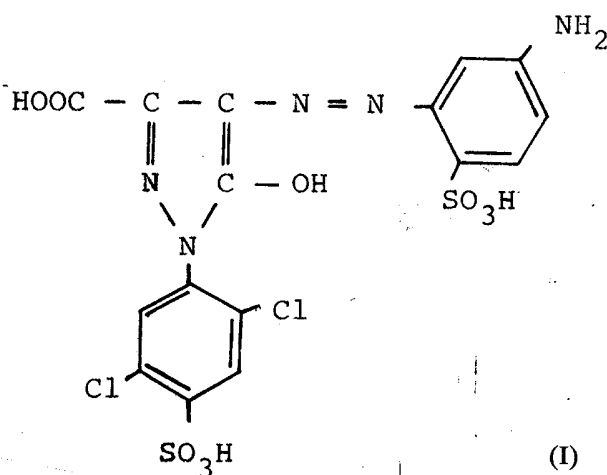
Oběma nádobami 1 proudí střídavě v předem stanovených intervalech kapalina vytékající z reaktoru 15. V nádobě, která je právě uzavřena, se měří teplotní změny teploměrem 3.

Způsob a zařízení dle vynálezu umožňují měření a vyhodnocování i velmi malých tepelných změn provázejících chemické reakce a to nezávisle na změnách teploty okolí a nuceném chlazení či vyhřívání reakční směsi. Hodí se tedy i pro izotermně vedené reakce. Lze s úspěchem aplikovat i ve velkých a nedokonale míchaných nádobách, kde nedostatečná tepelná homogenita reakční směsi dosud bránila využití technologických metod ke sledování průběhu reakcí.

Postup podle vynálezu je v dalším textu blíže osvětlen příklady, které však především pokud se týká druhu chemických reakcí, pro jejichž sledování, řízení a ukončování může být navržený postup využit, nikterak předmět nevymezují ani neomezují. Rovněž níže uvedené příklady zařízení představují pouze některé základní varianty vhodné k provádění navrženého způsobu. Popisované roztoky či suspenze jsou charakterizovány molárními koncentracemi.

Příklad 1

K 1000 l 0,1 M roztoku trinitrované soli aminoazobarviva vzorce I a 15 l 10 M roztoku hydroxidu sodného se při 10 °C přidá 19 kg kyanurchloridu.



V průběhu kondenzace se uvedená teplota udržuje vnějším chlazením. Ihned po smísení komponent se počne v měřicí nádobě 1 obr. 1 až 4, každých 60 s periodicky naplňované čerstvým vzorkem reakční směsi, snímat teplota. Automaticky se vyhodnocují difference vždy mezi dvěma údaji, získanými přesně po 30 a 50 s po naplnění měřicí nádoby 1. Jakmile rozdíl mezi dvěma bezprostředně po sobě zjištěnými

208429

mi diferencemi (diference druhého řádu) nabude hodnoty blízké nule (asi po 10–20 min.), přidá se 100 l 1 M roztoku sodné soli kyseliny sulfanilové, vzniklá směs se zalkalizuje přidavkem 10 l 10 M hydroxidu sodného a reakční směs se vyhřeje na 30 °C. Obsah měřicí nádoby 1 se nyní automaticky vyměňuje vždy po 100 s, teplota se snímá vždy po 30 a 90 s po naplnění měřicí nádoby 1 a opět automaticky vyhodnocuje. Po dosažení prakticky nulové hodnoty difference se proces kondenzace ukončí.

Příklad 2

200 l 0,5 M suspenze 4-aminofenyl- β -sulfatoethylsulfonanu se po přidavku 40 l 5 M roztoku kyseliny chlorovodíkové diazotuje běžným způsobem 20 l 5 M roztoku dusitanu sodného. Do takto připravené suspenze diazolátky se připustí 100 l 0,5 M roztoku dinatriové soli 1-amino-8-naftol-3,6-disulfokyseliny. Ihned nato se zapne automatické zařízení, které pravidelně vždy po 60 s naplní čerstvou reakční směsí měřicí nádobu 1. Automa-

tický obvod vyhodnocuje rozdíly mezi dvěma teplotami, naměřenými vždy 30 a 50 s po naplnění nádoby 1, obr. 1 až 4. Po dosažení předepsané difference, jejíž hodnota je blízká nule, se reakční směs zneutralizuje přidavkem sody. Kopulace do o-polohy k hydroxylové skupině proběhne téměř okamžitě a proces se ukončí.

Příklad 3

Do trubkového reaktoru se kontinuálně v poměru 100 : 13 přivádí směs 0,5 M roztoku sodné soli 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfoskupiny a 4 M roztoku 1-naftolátu sodného. Na výstupu z reaktoru prochází reakční směs střídavě dvěma měřicími nádobami 1, z nichž jedna je vždy 10 s uzavřena a druhou reakční směs protéká. Teplota se měří vždy v uzavřené měřicí nádobě 1. Rychlost dávkování obou komponent, t.j. doba prodloužení kopulační směsi v reaktoru, se odvozuje automaticky z první derivace teploty podle času. Při dosažení předem zvolené experimentálně zjištěné hodnoty blízké nule je rychlost dávkování optimální.

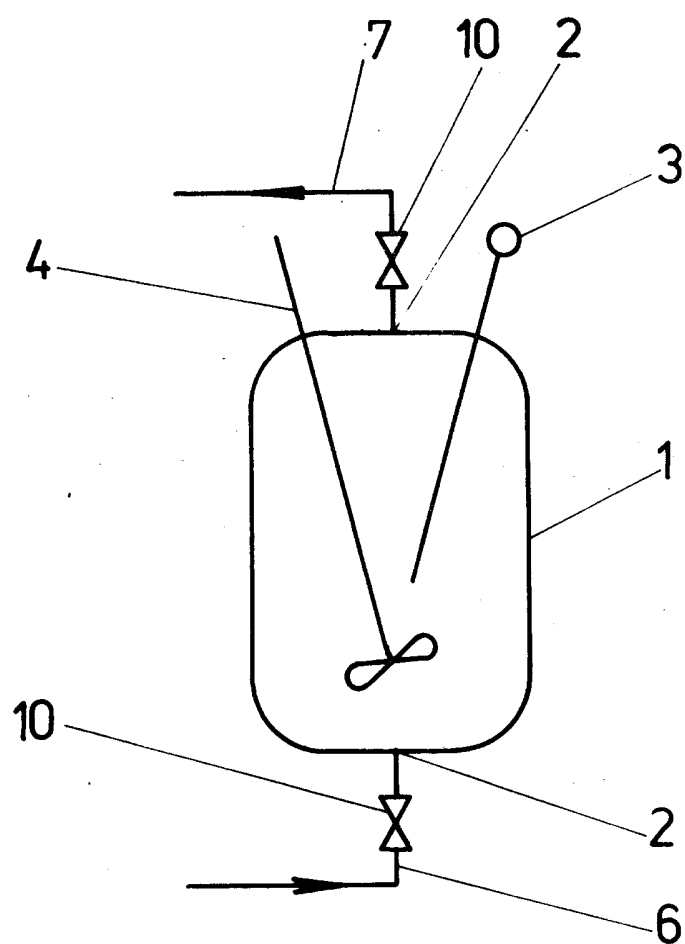
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob sledování tepelných změn provázejících chemické pochody vyznačený tím, že se měří teplota reakční směsi v pomocném prostoru periodicky naplňovaném vzorkem reakční směsi odebraným z reakčního prostoru.

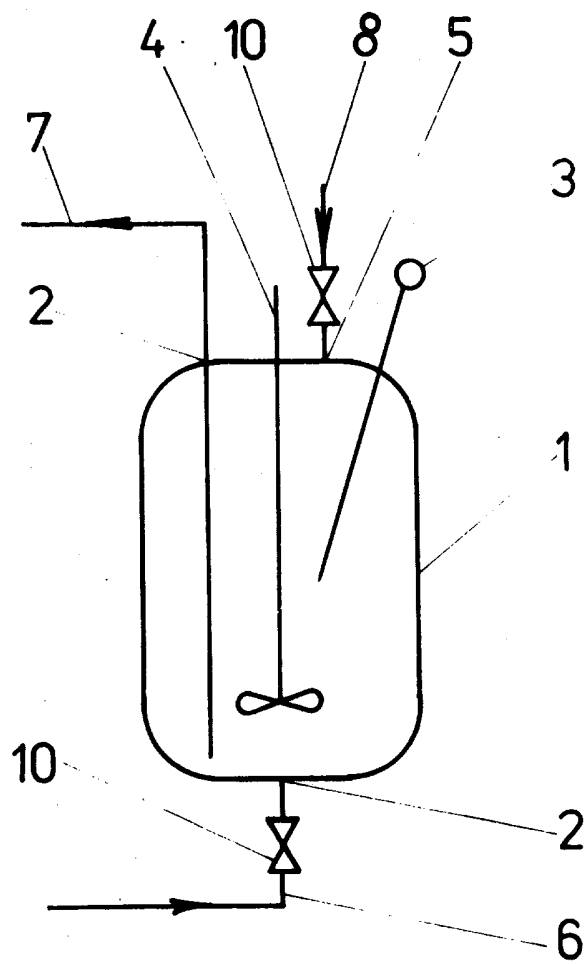
2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1 vyznačené tím, že je tvořeno měřicí nádobou (1),

s výhodou tepelně izolovanou, opatřenou jedním nebo více případně uzavíratelnými otvory (2) pro periodický přívod a odvod reakční směsi, teploměrem (3) a s výhodou míchadlem (4).

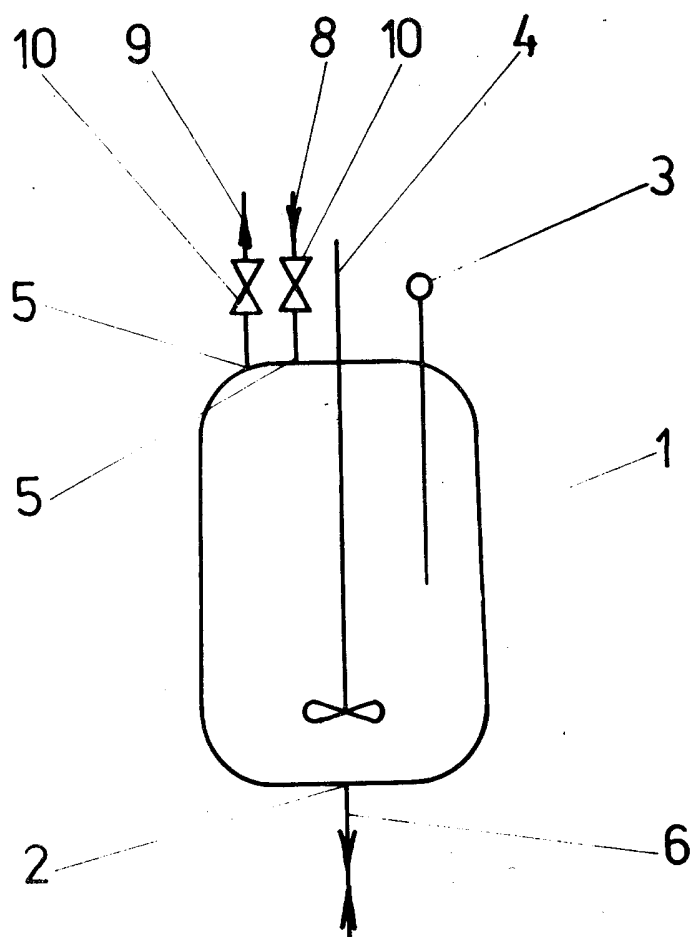
3. Zařízení podle bodu 2 vyznačené tím, že je opatřeno jedním nebo více otvory (5) pro přívod anebo odvod pomocného plynu.



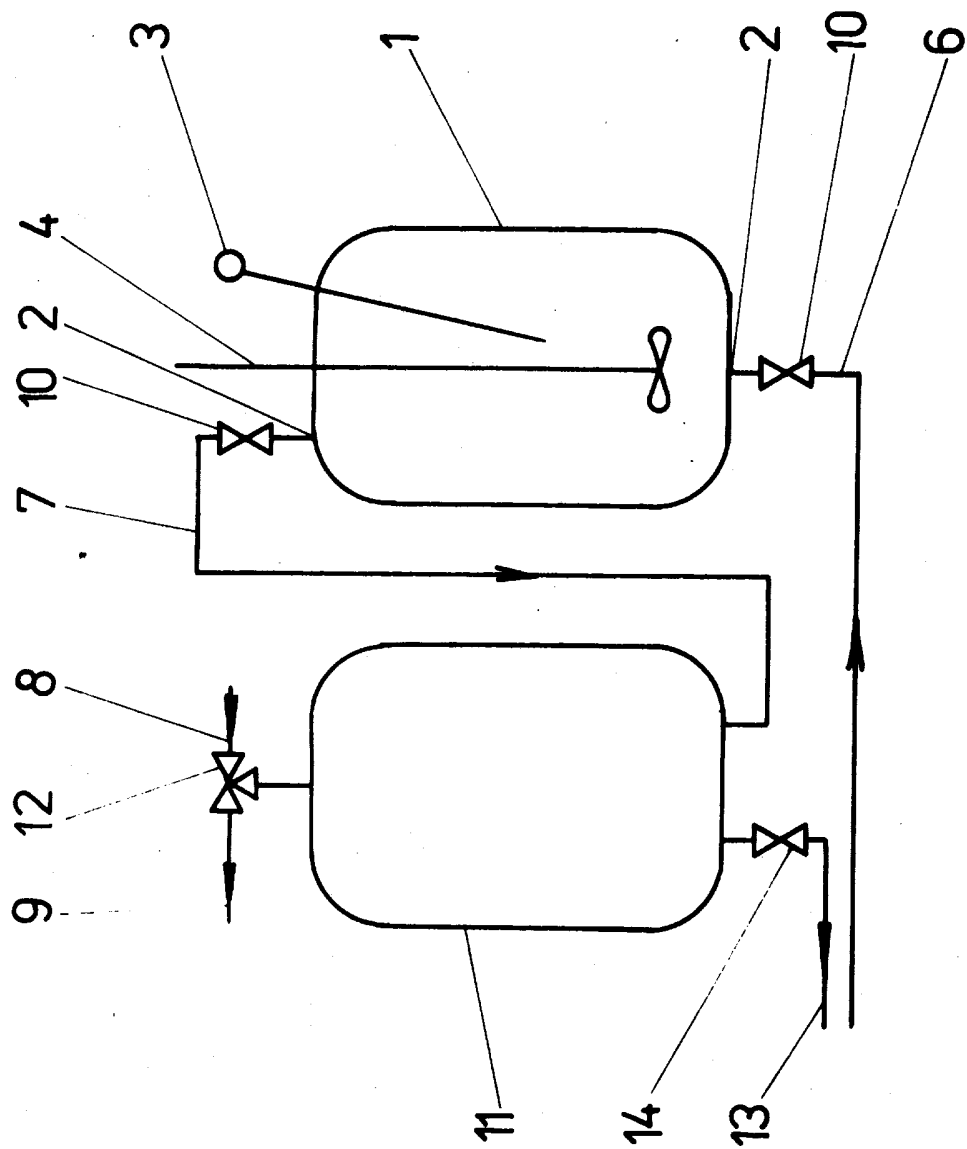
Obr. 1



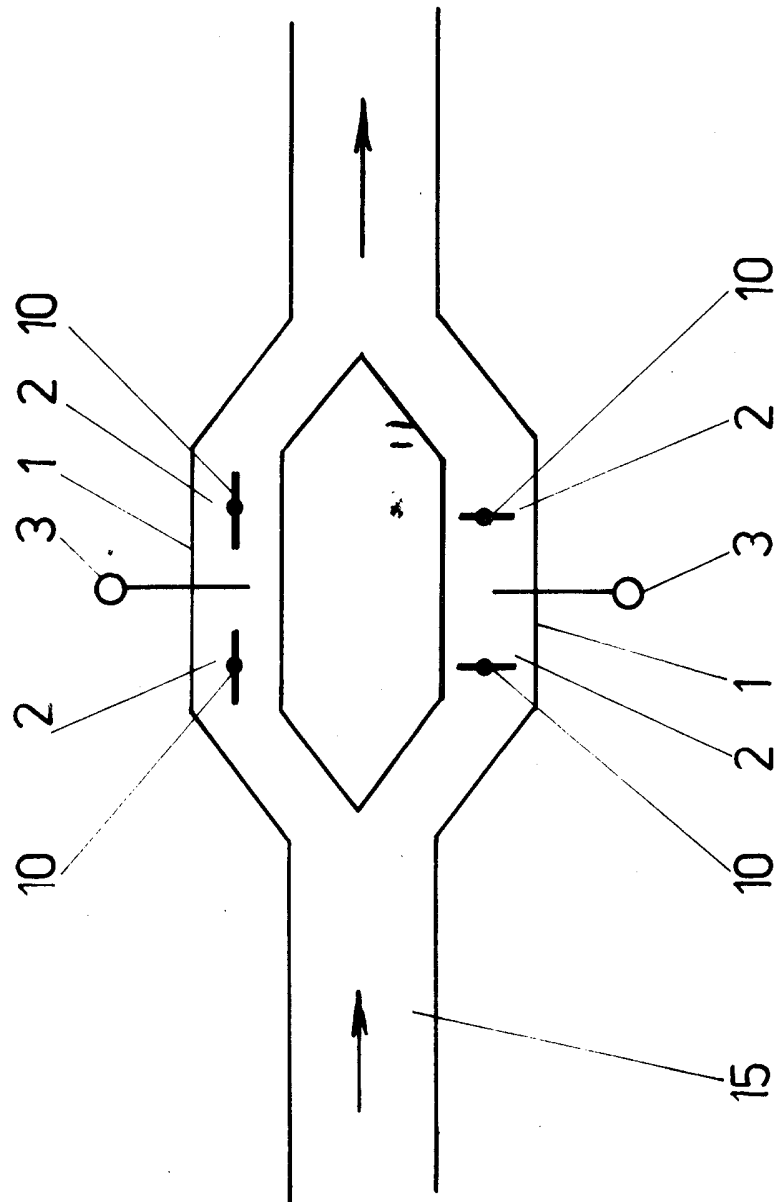
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5