



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205687.

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

B 01 J 19/00

[22] Přihlášeno 25 01 79

[21] (PV 560-79)

[40] Zveřejněno 29 08 80

[45] Vydáno 29 07 83

[75]

Autor vynálezu

VESELÝ MILOSLAV ing., PARDUBICE a PLECHÁČEK VÁCLAV ing., BUKOVKA

[54] Způsob objektivního řízení a ukončování chemických procesů

1

Vynález se týká objektivního řízení a ukončování chemických reakcí. Může být využit především pro automatizaci chemických procesů v průmyslovém měřítku. Jeho princip spočívá v novém způsobu sledování 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 nepatrnou část chemických reakcí (viz například čs. pat. č. 120 137 a č. 128 404). Je všeobecně známo, že chem. 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. Známa je i

2

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, 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 kolísající teplotou okolí, průběhem vedlejších a následných reakcí, jakož i reakcí pomocných látek, např. neutralizací, dále rozpouštěním či vylučováním reakčních složek a reakčních produktů.

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že postupem podle vynálezu je možno výše uvedené rušivé vlivy v řadě případů eliminovat a chemické procesy objektivně sledovat, řídit u ukončovat, přičemž podstata tohoto postupu spočívá v tom, 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, s výhodou na hodnotu blízkou se nule se využívá jako signál ke změně reakčních podmínek, jako např. teploty, tlaku, pH, koncentrace reakčních složek apod., a/nebo k ukončení procesu. Uvedený způsob lze realizovat tak, že v předem definovaných časových intervalech se snímá teplota reakční směsi, přičemž jako signál ke změně reakčních podmínek a/nebo k u-

končení procesu se využívá dosažení předem zvolené a automaticky stanovené difference mezi dvěma po sobě naměřenými teplotami, nebo s výhodou dosažení předem zvoleného a automaticky stanoveného rozdílu či podílu mezi dvěma po sobě následujícími takto zjištěnými difference. Další výhodné řešení spočívá v tom, že se kontinuálně měří teplota reakční směsi, přičemž jako signál ke změně reakčních podmínek a/nebo k ukončení procesu se využívá dosažení předem zvolené a automaticky stanovené hodnoty první nebo s výhodou druhé derivace teploty podle času.

Hlavní výhoda postupu dle tohoto vynálezu spočívá v tom, že umožňuje použít objektivního řízení a ukončování chemických reakcí i v těch případech, pro které vzhledem k chemickému charakteru reakce nejsou k dispozici vhodné analyzátoři. Z toho vyplývá, že postup dle vynálezu značně rozšiřuje možnosti automatizace chemických procesů.

Výše uvedený způsob lze využít k objektivnímu sledování a tím i k automatickému řízení a ukončování řady reakcí především tam, kde v průběhu chemického procesu není třeba reakční směs zahřívat či chladit, nebo kde alespoň krátkodobě lze vyhřívání či chlazení vypnout. Bývá výhodný tehdy, probíhá-li reakce dostatečně rychle, tj. netrvá-li obvykle déle než 1 až 3 hodiny. Jeho využití někdy znesnadňuje nedostatečně reprodukovatelné vylučování reakčních produktů v průběhu řízeného procesu. Možnost aplikace vynálezu není tedy v podstatě omezena druhem chemické reakce, nýbrž konkrétními technologickými podmínkami v jednotlivých případech. Nezáleží tedy na tom, jedná-li se např. o kondenzaci, redukci, oxidaci, acylaci, nitraci, sulfonaci, diazotaci, azokopulaci, halogenaci a podobně, nýbrž na tepelném režimu či rychlosti reakce, na průběhu vylučování reakčních produktů v průběhu chemického procesu, na velikosti reakčního tepla apod.

Pro měření teplotních změn dle vynálezu lze využít všechna dostatečně citlivá teplotní čidla a to i taková, která mají nelineární charakteristiku (jedná se o zpracování signálu v úzkém rozmezí teplot) a určitou dlouhodobou nestabilitu parametrů (vyhodnocují se dvojice měření v poměrně krátkém časovém intervalu). S výhodou lze tedy využít např. termistorů, které citlivě reagují i na malé teplotní změny a vykazují pouze zanedbatelné zpoždění. V řadě případů jsou vhodné i platinové odporové teploměry. Při mimořádných nárocích na přesnost lze doporučit teploměr krystalový. K vyhodnocování naměřených údajů lze použít i poměrně jednoduchá elektronická zařízení.

Probíhá-li chemická reakce adiabaticky, tj. reakční směs není nuceně ani výměnou tepla s okolím ochlazována či zahřívána, lze vzrůst teploty daný uvolňující se reakčním teplem znázornit křivkou A na přiloženém obr. Po dosažení 100% konzervace se teplota s časem již nemění, tj. první derivace teploty podle času, charakterizující rychlost teplotní změny (viz křivku B), se rovná nule. Dochází-li však k výměně tepla

mezi reakční směsí a okolím a probíhá-li tato výměna konstantní rychlostí, může být průběh teploty znázorněn např. křivkami C (teplo je z reakční směsi odebráno) nebo D (teplo je dodáváno). V tomto případě pak po dosažení 100% konverze nabude nulové hodnoty nikoliv první (křivky C', D'), nýbrž druhá derivace teploty podle času, charakterizující pokles rychlosti teplotní změny v průběhu reakce (viz křivku E).

Přísně adiabatického průběhu reakce a případně konstantní rychlosti výměny tepla mezi reakční směsí a okolím lze v praxi dosáhnout jen výjimečně. Avšak v případě, kdy teplota reakční směsi je blízká teplotě okolí, bývá rychlost výše definované výměny tepla téměř nulová. V tomto případě lze pro hodnocení průběhu chemického procesu použít první derivace teploty podle času. Podobně je možno uvažovat v případě, kdy rozdíl teplot mezi reakční směsí a okolím se v průběhu hodnocení stupně konverze příliš nemění. Rychlost výměny tepla lze pak považovat za konstantní a pro stanovení stupně chemické přeměny je možno s výhodou použít druhé derivace teploty podle času.

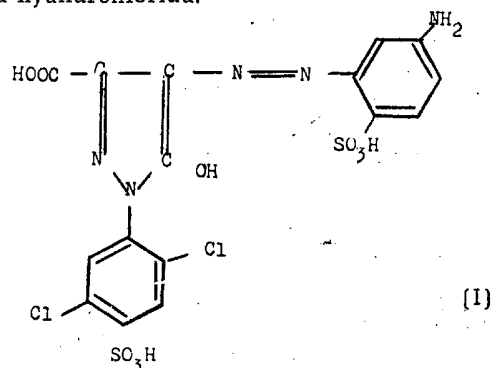
Při sledování a řízení pomalejších reakcí bývá výhodné snímat teplotu v definovaných časových intervalech a vyhodnocovat místo derivací difference prvního, resp. druhého řádu.

Postup podle vynálezu je v dalším textu blíže osvětlen několika případy, které však, především pokud se týká druhu chemických reakcí, pro jejich sledování, řízení a ukončování může být navržený postup využit, nikterak předmět vynálezu nevymezují ani neomezují. Popisované roztoky či suspenze jsou charakterizovány molárními koncentracemi, množství, pokud není jinak uvedeno, jsou udávány v objemových dílech. Příklad 1

K-280 d. 0,6 M roztoku dinatriové soli 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny se za intenzivního míchání co nejrychleji přidá 24 d. acethydridu. Teplota reakční směsi se v průběhu acetylace měří kontinuálně. Jakmile automaticky zjišťovaná druhá derivace teploty podle času dosáhne nulové hodnoty, proces se po dalších 30 s míchání ukončí. Činí-li teplota obou výchozích komponent 23 °C, proběhne acetylace asi za 4 minuty. Konečná teplota reakční směsi činí přibližně 34 °C.

Příklad 2

V reaktoru se smísí 1000 d. 0,1 M roztoku trinitriové soli aminoazobarviva vzorce (I), 15 d. 10 M roztoku hydroxidu sodného a 19 hmot. dílů kyanurchloridu.

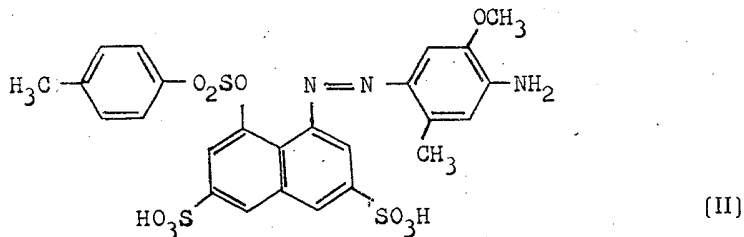


Teplota intenzivně míchané reakční směsi, která v počátku kondenzace činí asi 10 °C, se snímá v intervalech 15 s, přičemž se automaticky zjišťují difference mezi dvěma bezprostředně po sobě naměřenými hodnotami. Jakmile difference druhého řádu (tj. difference mezi dvěma po sobě zjištěnými differencemi) nabude hodnoty blízké nule (asi po 10 až 20 min), zvýší se teplota reakční směsi z ca 13 °C na ca 30 °C, přidá se 100 d. 1 M roztoku sodné soli kyseliny sulfanilové a vzniklá směs se zalkalizuje přidávkou ca 10 d.

10 M hydroxidu sodného. Teplota reakčního roztoku se nyní snímá v 1 min intervalech a automaticky se vyhodnocuje. Po dosažení prakticky nulové hodnoty druhé difference se proces kondenzace ukončí.

Příklad 3

K 250 d. 0,4 M suspenze sodné soli aminoazobarviva, jehož konstituce může být vyjádřena vzorcem (II), se přidá 50 d. 2,5 M roztoku octanu sodného a 10 d. 10 M hydroxidu sodného.



Ke vzniklé směsi, jejíž teplota se upraví na 35 °C, se za intenzivního míchání přidá 20 d. fenyles-teru kyseliny chlormravenčí. Během kondenzace se kontinuálně měří a automaticky vyhodnocuje teplota reakční směsi. Jakmile druhá derivace teploty podle času dosáhne prakticky nulové hodnoty, přeruší se měření. Po dalších 2 min míchání lze reakci považovat za prakticky ukončenou.

Příklad 4

100 d. 1 M suspenze 4-aminofenyl- β -sulfatoethylsulfonu se po přidávku 100 d. vody a 40 d. 5 M roztoku kyseliny chlorovodíkové diazotuje běžným způsobem 20 d. 5 M roztoku dusitanu sodného. Do takto připravené suspenze diazolatky se připustí 96 d. 0,5 M roztoku dinatriové soli 1-amino-8-naftol-3,6-disulfokyseliny. Teplota reakční směsi se snímá v 1 min. intervalech, přičemž se automaticky zjišťují difference mezi dvěma bezprostředně po sobě naměřenými hodnotami. Po dosažení prakticky nulové hodnoty difference mezi dvěma po sobě zjištěnými differencemi, tj. po ukončení azokopulace do o-polo-
hy k aminoskupině aminonaftol-disulfokyseliny, se pH reakční směsi co nejrychleji upraví přidávkou 75 d. 2,5 M roztoku octanu sodného. Kopulace do o-polo-
hy k hydroxylové skupině

přítomného monoazobarviva proběhne téměř okamžitě, takže proces je možno po ca 1 minutě ukončit. Činí-li teplota suspenze diazolatky a roztoku azokomponenty 20 °C, vystoupí teplota reakční směsi po ukončení 1. kopulace na ca 23,7 °C.

Příklad 5

Ke směsi 1000 d. ca 1,5 M suspenze 3-nitro-4-toluidinu a 990 d. 5 M kyseliny chlorovodíkové se během 5 minut přidá 240 d. dusitanu sodného, načež se počne kontinuálně měřit a vyhodnocovat teplota reakční směsi. Jakmile druhá derivace teploty podle času dosáhne prakticky nulové hodnoty, automaticky se přidají 3 d. výše uvedeného diazotačního činidla. Další 3 d. roztoku dusitanu sodného se přidají vždy po poklesu absolutní hodnoty druhé derivace teploty podle času na hodnotu blízkou nule. Jakmile se po přidávku diazotačního činidla absolutní hodnota druhé derivace prakticky nezvýší, dávkování se zastaví, po 3 min. se odstraní přebytek kyseliny dusité přidávkou 5 d. 1 M kyseliny aminodusolfonové a proces se ukončí. V průběhu diazotace se z reakční směsi pokud možno rovnoměrně odebírá teplo chladicím médiem, takže teplota ke konci reakce činí ca 8 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

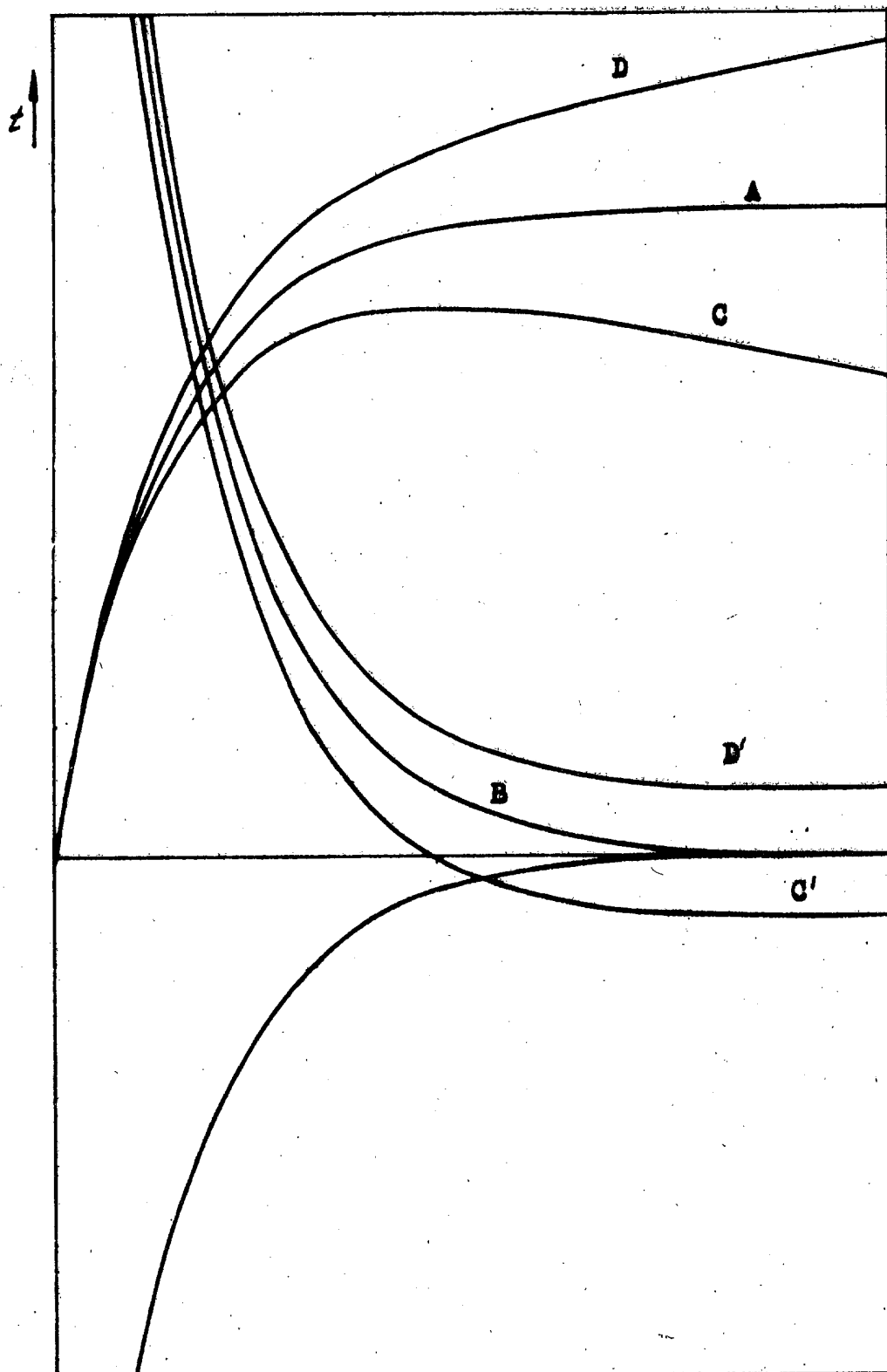
1. Způsob objektivního řízení a ukončování chemických procesů vyznačený tím, že se kontinuálně nebo periodicky měří rychlost teplotní změny reakční směsi, přičemž pokles této rychlosti nebo s výhodou snížení rychlosti tohoto poklesu na předem zvolenou hodnotu, s výhodou na hodnotu blízkou nule, se využívá jako signál ke změně reakčních podmínek, jako např. teploty, tlaku, pH, koncentrace reakčních složek apod., anebo k ukončení procesu.

2. Způsob podle bodu 1. vyznačený tím, že v předem definovaných časových intervalech se snímá teplota reakční směsi, přičemž jako signál ke změně reakčních podmínek anebo k ukončení procesu se využívá dosažení předem zvolené a automaticky stanovené difference mezi dvěma po sobě naměřenými teplotami, nebo s výhodou dosažení předem zvolené a automaticky stanoveného rozdílu či podílu mezi dvěma po sobě následujícími takto zjištěnými differencemi.

3. Způsob podle bodu 1. vyznačený tím, že se kontinuálně měří teplota reakční směsi, přičemž jako signál ke změně reakčních podmínek anebo k ukončení procesu se využívá dosažení

předem zvolené a automaticky stanovené hodnoty první nebo s výhodou druhé derivace teploty podle času.

1 výkres



$$\frac{d^2t}{dt^2}$$