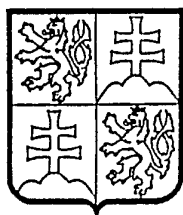


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

276 860

(21) Číslo přihlášky : 3963-90

(22) Přihlášeno : 13.08.90

(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 18.03.92

(47) Uděleno : 24.06.92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 12.08.92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 09 B 27/00
C 09 B 29/00
C 09 B 33/00
//C 07 C 245/02
C 07 C 245/12
C 07 C 245/20

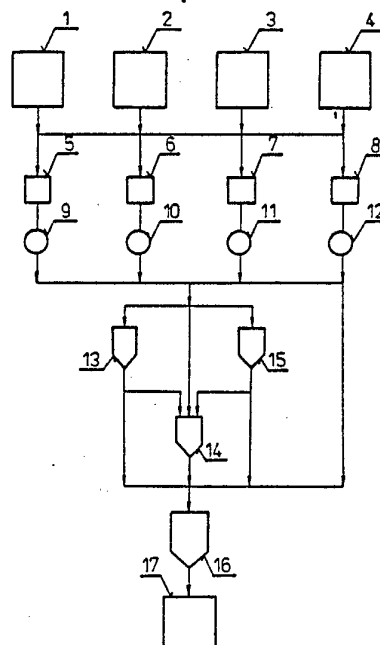
(73) Majitel patentu : Veselý Miloslav ing., Pardubice, CS;
Boháč Zdeněk ing., Pardubice, CS;
Poláčková Eliška ing., Pardubice, CS;
Boháčová Hana ing., Pardubice, CS

(72) Původce vynálezu : Veselý Miloslav ing., Pardubice, CS;
Boháč Zdeněk ing., Pardubice, CS;
Poláčková Eliška ing., Pardubice, CS;
Boháčová Hana ing., Pardubice, CS

(54) Název vynálezu : Způsob technického vedení rychlých chemických reakcí a zařízení k provádění tohoto způsobu

(57) Anotace :

Způsob technického vedení rychlých chemických reakcí spočívá v tom, že doba po kterou na sebe působí reakční složky zvětšená o dobu potřebnou k vyprázdnění reaktoru činí $(n + 0,1)\text{min}$ až $(n + 10)\text{min}$, kde n značí dobu nutnou k ukončení hlavní reakce při počáteční koncentraci těchto složek odpovídající celkovému množství určenému pro jednu syntézu, přičemž reakční složky na sebe působí za míchání, jehož intensita, charakterisovaná příkonem pohonu míchadla na jednotku reakčního objemu, činí 2 až 40 kW/m^3 , s výhodou 5 až 15 kW/m^3 . Zařízení k provádění tohoto způsobu je tvořeno jedním až čtyřmi vsádkovými reaktory (13), (14), (15), (16), z nichž každý je vybaven míchacím zařízením s pohonem, jehož příkon při homogenizaci reakční směsi činí 2 až 40 kW/m^3 , s výhodou 5 až 15 kW/m^3 reakčního objemu, a opatřen vypouštěcím otvorem o průměru $0,1 \cdot \sqrt{V}$ až $0,6 \cdot \sqrt{V}$, kde V značí objem reaktoru, přičemž reaktory jsou navzájem a s alespoň jednou sběrnou nádobou, již je zařízení popřípadě doplněno propojenými přepouštěcími potrubími o průměru $0,1 \cdot \sqrt{V}$ až $0,6 \cdot \sqrt{V}$, kde V značí objem reaktoru, z něhož reakční směs tímto potrubím vytéká.



Vynález se týká způsobu technického vedení rychlých chemických reakcí tvořících součást jedno-nebo vícestupňové průmyslové syntézy chemických sloučenin jakož i zařízení k provádění tohoto způsobu.

Princip použití maloobjemových vsádkových reaktorů pro výrobu chemických sloučenin, konkrétně pro syntézu azobarviv, byl popsán v čs. autorském osvědčení č. 150 061. Oproti dosud známým způsobům vekoobjemové nasadové výroby, která v průmyslu nacházela použití všude tam, kde kontinuální proces nepřicházel z různých důvodů prakticky v úvahu (především pro potíže technického nebo ekonomického charakteru), znamenal citovaný vynález významný pokrok. Ovšem jeho přednosti mohly být využity jen velmi omezeně, protože nebyly k dispozici vhodné technické prostředky k jeho realizaci a nebyly známy ani obecně platné podmínky, jejichž splnění očekávaný efekt podmiňovalo. To vše se týká jak výrobního režimu, především režimu vlastní syntézy, tak i výrobního zařízení.

Určitý pokrok přinesla některá dílčí řešení, týkající se především syntézy v oblasti azobarviv. Jedná se například o čs. autorské osvědčení 192 737 a 198 793 (způsob výroby diazosloučenin). Citovanými vynálezy však byla vyřešena pouze malá část problémů, které obecnější, a to především praktické aplikaci způsobu podle čs. autorského osvědčení č. 150 061 brání nebo ji činí méně výhodnou. Jedná se především o použití uvedeného způsobu pro syntézu chemických sloučenin, vznikajících rychlými chemickými reakcemi.

Dosud známé způsoby technického vedení rychlých chemických reakcí tvořících součást vsádkové jedno-nebo vícestupňové průmyslové syntézy chemických sloučenin včetně výroby maloobjemové, jakož i dosud používaná a popsaná zařízení k provádění těchto způsobů vykazují řadu nedostatků. Nejzávažnější z nich jsou nedostatečné využití reakčních a pomocných aparátů, mnohem delší než teoreticky nutná doba existence popřípadě nestabilních meziproductů, velké, i když krátkodobé odchylky od optimálních reakčních podmínek alespoň v části reakčního objemu, zbytečně dlouhá doba pobytu reakční směsi v reaktorech v čase, kdy neprobíhá žádná chemická reakce nebo kdy probíhá v neoptimálních podmínkách a podobně.

Většinu uvedených nedostatků odstraňuje způsob technického vedení rychlých chemických reakcí tvořících součást jedno-nebo vícestupňové průmyslové syntézy chemických sloučenin podle tohoto vynálezu, jehož podstatou je že doba, po kterou na sebe působí reakční složky, zvětšená o dobu potřebnou k vyprázdnění reaktoru činí $(n + 0,1)$ min, až $(n + 10)$ min, kde n značí dobu nutnou k ukončení hlavní reakce při počáteční koncentraci těchto složek odpovídající jejich celkovému množství určenému pro jednu syntézu, přičemž reakční složky na sebe působí za míchání, jehož intenzita, charakterisovaná příkonem pohonu míchadla na jednotku reakčního objemu, činí 2 až 40 kW/m³, s výhodou 5 až 15 kW/m³. Přednosti vynálezu se zřetelně projevují zejména tehdy, když syntézy se automaticky opakují a jejich četnost se řídí tak, že množství reakční směsi vyrobené odpovídá množství této reakční směsi v následujícím technologickém stupni zpracované.

Způsob technického vedení chemických reakcí podle tohoto vynálezu umožňuje zařízení podle vynálezu, jehož podstatou je, že je tvořeno jedním až čtyřmi vsádkovými reaktory, 13,14,15,16, z nichž každý je vybaven míchacím zařízením s pohonem, jehož příkon při homogenizaci reakční směsi činí 2 až 40 kW/m³, s výhodou 5 až 15 kW/m³ reakčního objemu, a opatřen vypouštěcím otvorem o průměru $0,1 \cdot \sqrt[3]{V}$ až $0,6 \cdot \sqrt[3]{V}$, kde V značí objem reaktoru, přičemž reaktory jsou navzájem a se sběrnými nádobami, jimiž je zařízení popřípadě doplněno, propojeny přepouštěcím potrubím o průměru $0,1 \cdot \sqrt[3]{V}$ až $0,6 \cdot \sqrt[3]{V}$, kde V značí objem reaktoru, z něhož reakční směs tímto potrubím vytéká. Toto zařízení může být doplněno dvěma až čtyřmi zásobními nádobami 1,2,3,4, propojenými potrubím přes dva až čtyři mezizásobníky 5,6,7,8, a dvě až čtyři dávkovací zařízení 9,10,11,12, s jedním reaktorem 16 nebo se dvěma reaktory 14,16, popřípadě s kombinací tří reaktorů 13,14,16, či 13,15,16, nebo se čtyřmi reaktory 13,14,15,16, přičemž reakt. 16 je s výhodou propojen se sběrnou nádobou 17. Roztoky a suspenze v množství potřebném pro syntézu se potom postupně odebírají z mezizásobníků 5,6,7,8, které se za provozu automaticky doplňují ze zásobních nádob 1,2,3,4, přičemž v době přípravy nových roztoků nebo suspenzí je toto doplňování blokováno. Proto bývá velikost mezizásobníků 5,6,7,8, volena tak, aby při dodržování předem stanoveného, například jednodenního cyklu nasad jejich obsah vystačil na dobu potřebnou k přípravě roztoků nebo suspenzí zpracovávaných hlavních surovin nebo polotovarů a nebylo proto třeba syntézu na tuto dobu přerušovat. Případné doplnění aparatury čerpadly závisí na zvoleném výškovém uspořádání jednotlivých nádob.

Zařízení podle tohoto vynálezu je vhodné nejen pro výrobu azobarviv, ale i pro technické vedení většiny rychlých chemických reakcí a proto pro automatickou výrobu chemických sloučenin obecně. Zařízení podle vynálezu může být podle potřeby samozřejmě rozšířeno o další libovolné aparáty, například míchané i nemíchané nádoby, zásobníky, krystalisátory, mixéry, podavače, odparky, filtry, odstředivky, sušárny, dávkovací a transportní zařízení, čerpadla atd.

Rychlými se ve smyslu tohoto vynálezu rozumějí ty chemické reakce, které lze v daných reakčních podmínkách považovat za prakticky ukončené v době kratší, než 30 min, nejčastěji v době 1 až 5 min. U reakcí pomalejších ztrácí využití vynálezu smysl. Za dobu, po kterou na sebe působí reakční složky, se považuje doba, po kterou probíhá v reaktoru hlavní chemická reakce, respektive doba potřebná k dosažení požadovaného stupně konverze. Součástí této doby je i doba dávkování poslední z komponent, jejíž přítomností je průběh reakce podmíněn. Vede-li se v jednom reaktoru syntéza ve dvou nebo více stupních, čili probíhají-li zde postupně dvě nebo více hlavních reakcí, potom dobu vyprázdnění reaktoru mezi jednotlivými reakcemi lze považovat za nulovou.

Hlavní předností technického vedení rychlých chemických reakcí podle tohoto vynálezu je to, že navržené řešení umožňuje snížení velikosti vsádkových reaktorů na takovou úroveň, která při požadované výrobní kapacitě aparatury nebyla dříve prakticky dosažitelná. A naopak malý objem jedné vsádky při zachování relativně značného výkonu zařízení, který byl dříve reálný pouze

u velkoobjemových reakčních nádob, umožňuje nejen vysoce účinné chlazení nebo vyhřívání obsahu reaktoru, ale neobvykle rychlou a přitom dokonalou homogenisací reakční směsi ve všech stádiích syntézy. Za použití běžných technických prostředků umožňuje také velmi rychlé, často téměř okamžité nadávkování reakčních komponent, které v řadě případů bývá pro optimální průběh reakce, popřípadě pro omezení nebo praktické zamezení reakcí vedlejších velice důležité. Vysoké intenzity míchání, charakterizované požadovaným příkonem míchacího zařízení na jednotku reakčního objemu 2 až 40 kW/m³, s výhodou potom 5 až 15 kW/m³, se dosud u reaktorů klasického typu prakticky nepoužívalo, což bylo dáno nejen velikostí a konstrukcí reaktoru, ale především konečným efektem neúměrným energetické náročnosti. Hraje-li intenzita míchání významnou roli jak při dávkování reakčních komponent (co nejrychlejší dosažení homogenity v celém objemu reakční směsi, rychlost odezvy a spolehlivost údajů měřících a regulačních systémů), tak i při vlastním průběhu především heterogenních chemických reakcí, potom spojení vysoce efektivního míchání s radikálním snížením reakčních i nereakčních časů, umožněné využitím tohoto vynálezu, podmiňuje dosažení neobvykle vysokého výkonu zařízení na jednotku reakčního objemu, a tím i kromě jiného snížení energetické náročnosti procesu.

Postup i zařízení podle vynálezu je v dalším textu blíže osvětlen příklady, které však předmět vynálezu nevymezují, ani neomezuji.

Příklad 1

Součástí výroby kyseliny L-askorbové je alkalisace roztoku diaceton-L-sorbosy v acetonu, obsahujícího kyselinu sírovou. Za přítomnosti vody je v kyselém prostředí diaceton-L-sorbosa velmi nestálá, proto alkalisace kyselého acetonického roztoku vodným roztokem hydroxidu sodného je operace velmi citlivá.

Alkalisace se provádí za míchání v reaktoru velikosti 0,05 m³, opatřeném výpustí o průměru 0,01 m, vypouštěcím ventilem odpovídající světlosti a regulačním pH-metrem. Reaktor je propojen přepouštěcím potrubím o průměru 0,01 m se sběrnou nádobou a vybaven turbínovým míchadlem a pohonem, jehož specifický příkon činí 10 kW/m³.

Do reaktoru se během 15 s z odměrky s automatickým odměřováním množství kapaliny pomocí elektrodových snímačů hladiny napustí 16 l 10 % vodného roztoku hydroxidu sodného, předem ochlazeného na -10 °C. Potom se pomocí regulačního pH-metru připustí během cca 40 s asi 20 l kyselého roztoku diaceton-L-sorbosy ochlazené na -15 °C tak, aby výsledné pH reakční směsi činilo 9,0 až 9,5. Ihned potom se obsah reaktoru během 5 s vypustí přepouštěcím potrubím do sběrné nádoby, odkud se kontinuálně dávákuje do odparky. Celý postup neutralisace se automaticky opakuje v jednominutových intervalech. Získá-li se v jedné vsádce 3,7 kg diaceton-L-sorbosy, potom výkon neutralizačního reaktoru činí 5,328 t/d. Považujeme-li neutralisaci za reakci okamžitou a je-li tedy $n = 0$, potom doba, po kterou na sebe působí reakční složky, zvětšená o dobu potřebnou k vyprázdnění reaktoru činí 45 s, čili nepřesahuje rozmezí $(n + 0,1)\text{min}$ až $(n + 10)\text{min}$, dané patentovými nároky.

Příklad 2

Pro automatickou výrobu kyseliny 8-acetamido-1-naftol-3,6-di-sulfonové se použije aparatura sestávající z rozpouštěcí nádoby 1 ($32,0 \text{ m}^3$), mezizásobníku 5 ($6,3 \text{ m}^3$), odměrky 9 s automatickým odměřováním množství kapaliny pomocí elektrodových snímačů hladiny, reaktoru 16 ($0,2 \text{ m}^3$) a sběrné nádoby 17. Reaktor 16 je opatřen výpustí o průměru $0,01 \text{ m}$, vypouštěcím ventilem odpovídající světlosti, odvažovacím zařízením pro dávkování acetanhydridu a dávkovacím průtokoměrem pro přidávání 30% roztoku hydroxidu sodného. Je dále vybaven turbínovým míchadlem s pohonem, jehož příkon na jednotku reakčního objemu činí 15 kW/m^3 , a spojen se sběrnou nádobou 17 přepouštěcím potrubím o průměru $0,01 \text{ m}$.

V rozpouštěcí nádobě 1 se obvyklým způsobem připraví 30 240 l roztoku disodné soli kyseliny 8-amino-1-naftol-3,6-disulfonové o koncentraci $c = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$, jehož část se potom napustí do mezizásobníku 5 a postupně automaticky dávkuje do jednotlivých vsádek acetylce. Do reaktoru 16 se z odměrky 9 napustí během 1 min 126 l výše uvedeného roztoku a potom během 10 s $11,6 \text{ kg}$ acetanhydridu. Po následujících 4 min acetylce se v průběhu 25 s průtokoměrem nadávkuje 24 l 30 % roztoku hydroxidu sodného. Ihned potom se po prakticky okamžitě proběhlé hydrolýze acetoxylové skupiny částečně diacetylované 8-amino-1-naftol-3,6-disulfonové kyseliny reakční směs během 25 s vypustí do sběrné nádoby 17, odkud se potom čerpá k dalšímu zpracování, například krystalisací. Celý postup syntézy se automaticky opakuje v 6 min.intervalech. Výkon reaktoru činí asi $6,5 \text{ t/d}$ 100 % acetamidonaftoldisulfonové kyseliny ve formě roztoku. Trvá-li dávkování acetanhydridu 10 s, acetylce dalších 240 s, alkalisace 25 s a proběhne-li hydrolýza prakticky okamžitě, potom doba, po kterou na sebe působí reakční složky, činí celkem cca 4,58 min. Leží tedy v rozmezí daném patentovými nároky.

Příklad 3

V zásobní nádobě 1 se připraví obvyklým způsobem 50°C teplý roztok hydrochloridu 4-nitroanilinu ($c = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$), obsahujícího 1,2 ekvivalentu kyseliny chlorovodíkové a v zásobní nádobě 3 roztok sodno-amonné soli kyseliny 8-amino-1-naftol-3,6-disulfonové ($c = 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$). Jako mezizásobníky těchto roztoků slouží nádoby 5, 6, 7 a jako dávkovací zařízení 9, 10, 11 odměrky s automatickým odměřováním množství kapaliny pomocí elektrodových snímačů hladiny.

K diazotaci 4-nitroanilinu se používá reaktor 13 (obsah $0,4 \text{ m}^3$, průměr vypouštěcího otvoru a příslušného přepouštěcího potrubí $0,01 \text{ m}$, specifický příkon motoru turbínového míchadla 6 kW/m^3 , k diazotaci anilinu reaktor 14 opatřený chladicím pláštěm (obsah $0,16 \text{ m}^3$), průměr vypouštěcího otvoru a odpovídajícího přepouštěcího potrubí $0,01 \text{ m}$, specifický příkon motoru turbínového míchadla 6 kW/m^3 a ke kopulaci reaktor 16 (obsah 1 m^3 , průměr vypouštěcího otvoru a přepouštěcího potrubí $0,015 \text{ m}$, specifický příkon, pohonu lopatkového míchadla 20 kW/m^3). Všechny reaktory jsou vybaveny potřebným zařízením pro dávkování roztoků anorganických surovin, reaktor 16 regulačním pH-metrem. Regulace pH při kopulaci se provádí podle čs.autorského osvědčení č. 237 363.

Do reaktoru 13 se během 1 min předloží 82 l roztoku hydrochloridu-4-nitroanilinu a 180 l vody. Potom se v průběhu 1,5 min amin zdiazotuje přídavkem 16,4 l roztoku dusitanu sodného ($c = 5,0 \text{ mol.l}^{-1}$). Ihned potom se diazotační směs vypustí během 1,5 min do reaktoru 16.

Do reaktoru 14 se předloží 78 l roztoku hydrochloridu anilinu a 5 l vody. Vzniklý roztok se ochladí na -5°C . Doba plnění reaktoru a ochlazení činí celkem 8 min. Po dosažení žádané teploty se anilin zdiazotuje během 3 min přídavkem 15,6 l roztoku dusitanu sodného výše uvedené koncentrace. Ihned potom se diazotační směs vypustí během 1 min do reakční směsi v reaktoru 16.

Do reaktoru 16 se během 1,5 min napustí diazotační směs z reaktoru 13. Potom se během 1 min připustí 98,4 l roztoku 8-aminol-1-naftol-3,6-disulfonové kyseliny. Po 4 minutové prodlevě, potřebné k ukončení první azokopulace, se během 1 min přidá do reaktoru 16 diazotační směs připravená v reaktoru 14. Ihned potom během 1 min upraví regulační pH-metr hodnotu pH reakční směsi amoniakem tak, aby činila 8,5. Po 4 minutové prodlevě, potřebné k ukončení druhé azokopulace, se během 1,5 min obsah reaktoru 16 vypustí do sběrné nádoby 17, odkud se potom čerpá k izolaci vzniklého diazobarviva.

Celá syntéza se automaticky opakuje v 14 minutových intervalech. Z výše uvedených časů dávkování reakčních komponent i vyprazdňování reaktorů, jakož i z dob nutných k ukončení hlavních reakcí, tj. diazotace 4-nitroanilinu a anilinu v reaktorech 13 a 14, azokopulace diazotovaného 4-nitroanilinu s uvedenou azokomponentou a azokopulace diazotovaného anilinu se vzniklým mezibarvivem v reaktoru 16, je patrné, že jsou dodrženy podmínky vyplývající z patentových nároků.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob technického vedení rychlých chemických reakcí tvořících součást jedno-nebo vícestupňové průmyslové syntézy chemických sloučenin, vyznačující se tím, že doba po kterou na sebe působí reakční složky zvětšená o dobu potřebnou k vyprázdnění reaktoru činí $(n + 0,1)\text{min}$ až $(n + 10)\text{min}$, kde n značí dobu nutnou k ukončení hlavní reakce při počáteční koncentraci těchto složek odpovídající celkovému množství určenému pro jednu syntézu, přičemž reakční složky na sebe působí za míchání, jehož intenzita, charakterizovaná příkonem pohonu míchadla na jednotku reakčního objemu, činí 2 až 40 kW/m^3 , s výhodou 5 až 15 kW/m^3 .
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že syntézy se automaticky opakují a jejich četnost se řídí tak, že množství reakční směsi vyrobené odpovídá množství této reakční směsi v následujícím technologickém stupni zpracované.
3. Zařízení k provádění způsobu podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že je tvořeno jedním až čtyřmi vsádkovými reaktory 13, 14, 15, 16, z nichž každý je vybaven míchacím zařízením s

pohonem, jehož příkon při homogenisaci reakční směsi činí 2 až 40 kW/m³, s výhodou 5 až 15 kW/m³ reakčního objemu, a opatřen vypouštěcím otvorem o průměru 0,1 . $\sqrt[3]{V}$ až 0,6 . $\sqrt[3]{V}$, kde V značí objem reaktoru, přičemž reaktory jsou navzájem a s alespoň jednou sběrnou nádobou 17, jíž je zařízení popřípadě doplněno, propojeny přepouštěcím potrubím o průměru 0,1 . $\sqrt[3]{V}$ až 0,6 . $\sqrt[3]{V}$, kde značí objem reaktoru, z něhož reakční směs tímto potrubím vytéká.

4. Zařízení podle bodu 3, vyznačující se tím, že je doplněno dvěma až čtyřmi zásobními nádobami (1), (2), (3), (4), propojenými potrubím přes dva až čtyři mezizásobníky (5), (6), (7), (8), a dvě až čtyři dávkovací zařízení (9), (10), (11), (12), s jedním reaktorem (16) nebo se dvěma reaktory (14), (16), popřípadě s kombinací tří reaktorů (13), (14), (16), či (13), (15), (16), nebo se čtyřmi reaktory (13), (14), (15), (16), přičemž reaktor (16) je s výhodou potrubím propojen se sběrnou nádobou (17).

1 výkres

