

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
[19]



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250342
(11) (B1)

[22] Přihlášeno 07 05 85
[21] {PV 3279-85}

[51] Int. Cl.⁴
C 07 D 493/10
C 09 B 11/08

[40] Zveřejněno 18 09 86

[45] Vydáno 15 05 88

[75]

Autor vynálezu

KROUPA JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

[54] Způsob kontinuální přípravy fluoresceinu

1

2

Způsob kontinuální přípravy fluoresceinu z resorcinu a ftalanhydridu, při kterém se směs složená z ftalanhydridu a resorcinu dává do reakčního prostoru, ve kterém je předložen již vyrobený fluorescein. Při teplotě 160 až 230 °C, výhodně za přídavku inertních plynů.

Vynález se týká způsobu kontinuální přípravy fluoresceinu reakcí ftalanhydridu s resorcinem.

Fluorescein patří do skupiny ftaleinových sloučenin, mezi kterými společně s fenol-ftaleinem zaujímá prakticky nejvýznamnější místo. Jeho použití je poměrně široké, slouží jednak jako základní surovina pro přípravu dalších významných ftaleinových barviv, jakými jsou například eosiny, a dále jako významný indikátor používaný v defektoskopii v těžkém i strojírenském průmyslu a v energetice a má své specifické použití i v jiných oborech jako například v geologii, zemědělství a speleologii.

Jeho průmyslová výroba spočívá v zásadové technologii, v reakci ftalanhydridu s resorcinem. Syntéza je prováděna tak, že směs ftalanhydridu s resorcinem se taví za míchání při teplotě 170 až 190 °C tak dlouho, až přestane ze směsi unikat vodní pára a celá hmota ztuhne: je popsán i podobný způsob syntézy, který používá kondenzačních činidel, především chloridu zinečnatého, kdy reakční směs se rovněž taví, ale v tomto případě je používána reakční teplota nižší. V popsaných technologických se pak zpravidla ztuhlá tavenina vytáhne z reaktoru na míchadlo a po mechanickém rozrušení se vyvaňuje vodou, filtruje, promývá a suší. Pro získání krystalické formy se pak fluorescein přesraňuje rozpouštěním ve zředěném louhu a po vykyselení kyselinou sírovou a izolaci se rekrystaluje z etanolu.

Nyní bylo nalezeno, že reakci lze provést kontinuálně za konstantní teploty. Způsob kontinuální přípravy spočívá v tom, že se reakční směs složená z ftalanhydridu a resorcinu dávkuje do reakčního prostoru, ve kterém je předložen již hotový fluorescein v množství odpovídajícím 50 až 100 % zádrže reaktoru a který je vyhřát na teplotu 160 až 230 °C, s výhodou 200 °C, přičemž molární poměr ftalanhydridu a resorcinu je 1:0,8 až 1,25 a reakce se popřípadě provádí za přidavku inertních plynů jako například dusíku nebo kyslíčnicku uhličitého.

Pro reakci lze s výhodou použít zařízení, které je popsáno v čs. autorském osvědčení č. 177 268. Použitý reaktor dle tohoto A. O. je ležatá nádoba typu venulet, opatřená míchadlem, přepážkou na odběrovém konci reaktoru, která udržuje konstantní množství předloženého množství fluoresceinu v reaktoru a přes kterou přepadá přebytečné množství vyrobeného fluoresceinu do odběrového zařízení, dále opatřená šnekovým dávkovačem a otvorem pro odvod vedlejších reakčních zplodin, tj. především plynů a vody. Reaktor může být opatřen i tryskou na přívod inertních plynů, tj. dusíku či kyslíčnicku uhličitého. Na konci reaktoru za přepážkou je pak odběrové zařízení typu turniket.

Pracovní postup spočívá v tom, že se do reaktoru předloží fluorescein v množství odpovídajícím 50 až 100 % zádrži reaktoru,

který se vyhřeje na teplotu 160 až 230 °C. Při zapnutém míchání se pak kontinuálně přidává směs ftalanhydridu s resorcinem. Míchadlo je upraveno tak, aby přibližně v první třetině vracelo fluodescein směrem k dávkovacímu otvoru, aby ho byl přibližně trojnásobný přebytek proti dávkované směsi. Míchadlo v dalších dvou třetinách zregovanou reakční směs, tedy již hotový fluorescein jen hrabáním promíchává, aby se zabránilo tvorbě tvrdých kusů a hrudek a aby se směs udržela v sypkém stavu. Přebytek fluoresceinu u dávkovacího otvoru zajišťuje rychlé roztavení a rozptýlení prakticky ekvimolární reakční směsi. Dostatečná konstantní teplota umožní rychlou reakci mezi ftalanhydridem a resorcinem a oddestilování vznikající reakční vody. V reaktoru je dostatek volného prostoru pro odvod nejen této vznikající páry, ale i případných balastních látek mimo reaktor. Pro rychlejší odvádění těchto vedlejších produktů lze pracovat za mírného přetlaku uváděním některého inertního plynu jako například dusíku či kyslíčnicku uhličitého do reaktoru společně s reakční směsí.

Do reaktoru vyhřátého na potřebnou reakční teplotu obsahujícího předložené množství fluoresceinu lze kontinuálně dávkovat reakční směs a kontinuálně vyrábět surový fluorescein ve výtěžcích minimálně srovnatelných s výtěžky diskontinuálních procesů, při současně podstatném zvýšení výkonnosti a značném snížení pracnosti, souvisejícím s odstraněním operace mletí či drcení.

Z reaktoru se získá tzv. surový fluorescein. Ten je však možno použít bez další rafinace v mnoha již výše uvedených oborech, je vhodný například i pro přípravu tekutých fluorescenčních indikátorů popsaných v čs. autorském osvědčení č. 242 047.

Pro výrobu červených eosinových barviv získávaných bromací fluoresceinu se provádí čištění stejným způsobem jako u produktu získaného z diskontinuální výroby.

Dále uvedené příklady znázorňují pracovní postup.

Příklad 1

Do reaktoru vyhřátého na teplotu 200 °C se zanesou množství surového práškového fluoresceinu z předchozí kampaně odpovídající zádrži reaktoru. Po spuštění míchadla se dávkuje směs ftalanhydridu s resorcinem v molárním poměru 1:1. Na výstupu se získá surový fluorescein v práškovitém stavu a ve výtěžku 95,6 % teorie.

Příklad 2

Do reaktoru vyhřátého na teplotu 185 °C, ve kterém bylo předloženo jako zádrž určené množství fluoresceinu, se po spuštění míchadla a ustálení teploty dávkuje reakční

směs tvořená ftalanhydridem a resorcinem v poměru 1:1,1 molů. Na výstupu z kontinuálního reaktoru se získá produkt ve výtěžku 98,6 % teorie počítáno na nasazený ftalanhydrid.

Podobné výsledky lze získat při použití reakčních teplot v celém uvedeném rozsahu. Užití inertních plynů nemá pozorovatelný účinek na výtěžek či kvalitu získávaného fluoresceinu, ale umožňuje urychlení procesu, a tím i zvýšení výkonnosti zařízení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob kontinuální přípravy fluoresceinu reakcí resorcinu a ftalanhydridu, vyznačený tím, že se směs složená z ftalanhydridu a resorcinu dávkuje do reakčního prostoru, ve kterém je předložen již hotový fluorescein v množství odpovídajícím 50 až 100 %

zádrže reaktoru, který je vyhřát na teplotu 160 až 230 °C, přičemž molární poměr ftalanhydridu a resorcinu je 1:0,8 až 1,25 a reakce se popřípadě provádí za přídavku inertních plynů.