



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 349

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 09 80
(21) PV 6584-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 143/60

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 01 08 85

(75)
Autor vynálezu

ČERNÝ OTAKAR ing. CSc.,
EZR JAROSLAV ing.,
HOJER JINDŘICH ing. CSc.,
VOJÍŘ VLADIMÍR CSc.,
STAŠEK EMANUEL dipl.tech.,
ROMAN JAN ing.,

PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy 1-aminonaftalen-3,6,8-trisulfokyseliny

Způsob přípravy 1-aminonaftalen-3, 6, 8-trisulfokyseliny redukcí odpovídající nitrosloučeniny železem v prostředí elektrolytu tak, že se do reakčního prostoru předloží část roztoku nitrolátky, přidá se kyselina solná, po ohřátí na cca 95 °C se přidá železo a po 15 až 20 min se dodá zbytek nitrolátky, po redukcí se vypustí z reakčního prostoru cca 2/3 obsahu směsi a ke zbytku s obsahem Kochovy kyseliny, Fe-kalů a nezreagovaného železa se přidá opět kyselina solná, která přednostně převede Fe-kaly na elektrolyt FeCl₂, přidá se další dávka nitrolátky a probíhá další cyklus redukce, přičemž se průběh redukce a její ukončení řídí automaticky.

Vynález popisuje způsob přípravy 1-aminonaftalen-3, 6, 8-trisulfokyseliny redukcí 1-nitronaftalen-3, 6, 8-trisulfokyseliny. Změna proti stávajícímu klasickému postupu Béchampovy redukce spočívá v tak zvaném pulsním vedení redukce, který se projevuje zrychlením procesu redukce a úsporou železa. Průběh redukce se úspěšně sleduje a řídí pomocí elektromechanického analyzátoru, např. dle čs. A.O. 201129.

V současné době se redukce nitrolátek provádí dvěma způsoby :

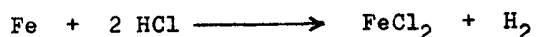
redukcí železem dle Béchampa v kyselém elektrolytu tak, aby výsledným produktem byl primární amin ; katalytickou redukcí molekulárním vodíkem, kdy výsledným produktem je rovněž primární amin.

Dosud hlavním technologickým postupem ve světě je redukce železem pro svou jednoduchost a nenáročnost výrobního zařízení. Rovněž železné piliny představují levný odpad, téměř vždy dosažitelný v dostatečném množství. Doposud se při redukcí postupuje tak, že se do reduktoru předloží voda, přidá minerální nebo organická kyselina a vzniklý roztok se za míchání vyhřeje na 95 °C. Při této teplotě se do reduktoru přidají železné piliny a směs se za míchání povaří. Tím se v reduktoru vytvoří potřebný elektrolyt a začne se přidávat nitrolátka. Redukce probíhá při teplotě varu reakční směsi. Konec redukce se určuje po odebrání vzorku reakční směsi dvojitou diazotační titrací a to přímo se stanoví obsah aminolátky a druhá titrace se provede po redukcí zinkem. V případě, že je redukce ukončena, musí být obě spotřeby stejné. Analýza si vyžádá minimálně jednu hodinu. Po ukončení redukce se reakční směs v reduktoru vyvápní vápeným hydrátem, tím se vysráží veškeré rozpuštěné dvojmocné železo a vzniklá směs, která obsahuje roztok Kochovy kyseliny a suspenzi Fe-kalů, se natlačí na kalolis. Filtráty se jímají v monžiku a dále zpracovávají zahuštěním na koncentraci potřebnou pro alkalické tavení na H-kyselinu. Fe-kaly se zachytí na filtru a po promytí vodou jdou na skládku odpadů.

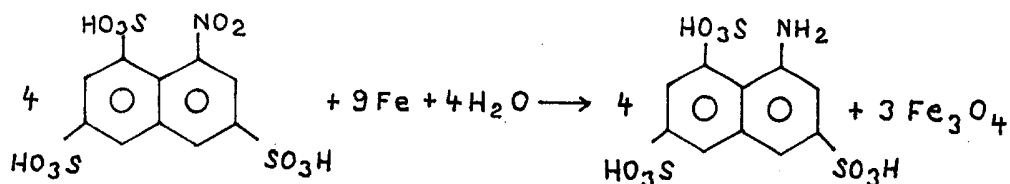
Popisovaný postup má řadu nevýhod. Vyznačuje se značnou pracností při manipulaci se železem, velmi často se mění kvalita dodávaných Fe-pilin a tím má také železo různou aktivitu, což se mnohdy projeví dlouhou dobou redukce. Také likvidace odpadních Fe-kalů je pracná, s kaly odcházejí i hrubé podíly nezreagovaného železa, což se projeví potížími při filtraci narušováním filtračních plachetek a rámu kalolisu. S odpadními kaly odchází až 2 % produkce Kochovy kyseliny, což představuje ztráty. Při naleptávání železa ve vodném roztoku minerální kyseliny dochází ke značnému výronu vodíku a tím k nebezpečí nahromadění vodíkového mraku a nebezpečí výbuchu.

Spotřeba železných pilin při Béchampově redukcí je určována zjednodušeně dvěma základními reakcemi :

a) vznikem elektrolytu, např. FeCl_2



b) vlastní redukci

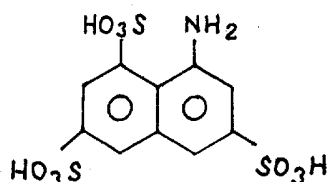


Spotřeba železa pro vlastní redukci (reakce b) se počítá jako 100 % teorie, to znamená, že poměr Fe-nitro-Kochově kyselině musí být roven minimálně 2,25. Ve skutečnosti se musí použít Fe-pilin mnohem více, asi 120 až 150 % teorie, aby redukce probíhala spolehlivě až do konce.

Nyní bylo zjištěno, že způsobem dle vynálezu lze odstranit některé nevýhody klasického postupu. Výhody nového postupu lze charakterizovat takto :

sníží se spotřební norma Fe-pilin, sníží se ztráty Kochovy kyseliny v odpadních kalech, kterých je méně, zlepší a urychlí se filtrace Fe-kalů, zvýší se objemový výkon reduktoru, sníží se pracnost při manipulaci s materiálem, odpadne čekací doba nutná k provedení chemické analýzy po ukončení redukce, odstraní se nebezpečí nahromadění vodíku v prostoru výroby.

Způsob přípravy 1-aminonaftalen-3, 6, 8-trisulfokyseliny vzorce



redukci 1-nitronaftalen-3, 6, 8-trisulfokyseliny železem v prostředí elektrolytu spočívá podle vynálezu v tom, že se do reakčního prostoru předloží část roztoku nitrolátky přidá se kyselina solná, po ohřátí na cca 95 °C se přidá železo a po 15 až 20 min. se dodá zbytek nitrolátky, po redukci se vypustí z reakčního prostoru cca. 2/3 obsahu směsi a ke zbytku s obsahem Kochovy kyseliny, Fe-kalů a nezreagovaného železa se přidá opět kyselina solná, která přednostně převede Fe-kaly na elektrolyt FeCl_2 , přidá se další dávka nitrolátky a probíhá další cyklus redukce, přičemž se průběh redukce a její ukončení řídí automaticky.

Pulsní vedení redukce se proti klasickému postupu liší především tím, že po ukončení redukce, které je signalizováno analyzátozem, je dán impuls k zastavení míchání a k vypuštění reakční směsi. Reduktor se nevyprazdňuje úplně, odpouští se pouze takové množství až hladina poklesne do výše přepadové trubky, takže v reduktoru zůstává zbytek roztoku Kochovy kyseliny a hrubé podíly nezreagovaného železa a větší část Fe-kalů. Zbytek v reduktoru představuje asi 1/3 celkového množství reakční směsi. Start redukce se liší od

klasického postupu tím, že se předloží místo vody malá část roztoku nitrolátky, která má být redukována, dále se přidá kyselina solná a po vyhřátí na 95 °C se teprve přidá Fe. Dojde k naleptání Fe a vzniku elektrolytu FeCl₂. Tím, že je předložen roztok nitrolátky, není nebezpečí nahromadění vodíku, neboť se ihned ve stavu zrodu spotřebuje na redukci nitrolátky. Po naleptání železa, což trvá asi 15 až 20 minut, se začne dávkovat hlavní část roztoku nitrolátky. Po ukončení redukce a odpuštění asi 2/3 objemu reakční směsi se celý cyklus stále opakuje.

Po vypuštění reakční směsi zůstává v reaktoru nezreagované železo a Fe-kaly. Úspora železa vzniká tím, že při každém dalším cyklu po přidání HCl se přednostně rozpouštějí kysličníky železa a vytvoří tak dostatečné množství elektrolytu. Čerstvě přidané železo se pak spotřebovává již jen na vlastní redukci. Dále se při redukci uplatňuje i zbyvající nezreagované železo, to znamená, že se redukuje s relativně velkým přebytkem železa. Ve skutečnosti je spotřební norma železa menší.

Řízení průběhu redukce a ukončení redukce pomocí elektrochemického analyzátoru se zapisovačem umožňuje neustálou kontrolu průběhu redukce i ukončení redukce bez nutnosti chemické analýzy, čímž se doba redukce sníží po dobu nutnou k provedení chemické analýzy, to je asi o 2 hodiny. Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad provedení

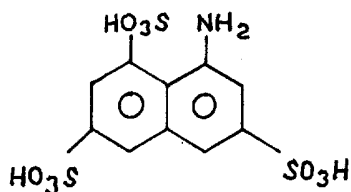
Do ocelového reduktoru, který je opatřen míchadlem, duplikátorem pro vyhřívání topným médiem, zpětným chladičem, teploměrem a čidlem pro snímání elektrochemického potenciálu, se napustí se zásobníku 80 °C teplý roztok nitro-Kochovy kyseliny, který obsahuje asi 600 kg 100 % nitro-Kochovy kyseliny. Zapne se míchání a z odměrky se připustí asi 80 kg 30 % kyseliny solné. Směs se stále míchá a vyhřeje na 95 °C. Při této teplotě se přidá 350 kg Fe-pilin a směs se vyhřeje na 100 °C a udržuje asi 20 minut, aby došlo k naleptání železa. Po této se začne dávkovat druhá polovina, to je 600 kg 100 % nitro-Kochovy kyseliny ve formě asi 20 % roztoku. Současně se zahájením výroby se zapojí čidlo pro snímání potenciálu, jehož hodnota se zaznamenává na připojený zapisovač. Podle záznamu se sleduje průběh redukce i její ukončení, což se projeví na záznamu charakteristickou esovitou křivkou. Prakticky v inflexním bodě se dává povel k zastavení míchání a vyčká se 10 minut, aby se usadily hrubé podíly Fe a kaly. Potom se vypustí asi 2/3 objemu reakční směsi trubkou, která je umístěna asi 50 až 60 cm od dna reduktoru. Tím je zabezpečeno, že nezreagované železo a kaly zůstanou v reduktoru. Odpuštěná část reakční směsi v monžíku se ještě za horka, to je asi při 80 až 85 °C vyvápni vápenným hydrátem, aby se odstranilo rozpuštěné dvojmocné železo. Suspenze se pak vede na filtraci a získá se filtrát, který obsahuje Kochovu kyselinu. Konverze nitro-Kochovy kyseliny dosahuje 96 až 98 % teorie.

Mezitím se zbytek reakční směsi v reduktoru opět rozmíchá a teplota se stále udržuje na 95 až 100 °C. K tomuto zbytku se pak připustí dalších 80 kg HCl 30 % a po dvacet minut se vyčká, aby se rozpustily kysličníky železa. Teprve potom se přidá čerstvé železo v množství asi 90 % teorie, tj. asi 315 kg. Po vnesení Fe-pilin se opět nechá

železo asi 15 minut naleptat a po této době se začne opět dávkovat 1200 kg nitro-Kochovy kyseliny ve formě 20 % roztoku. Průběh druhého cyklu redukce je stále kontrolován potenciometrickým čidlem. Když je redukce ukončena, postupuje se stejně jak je popsáno na začátku tohoto příkladu. Tyto cykly se stále opakují.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 1-aminonaftalen-3, 6, 8-trisulfokyseliny vzorce



redukci 1-nitronaftalen-3, 6, 8-trisulfokyseliny železem v prostředí elektrolytu vyznačený tím, že se do reakčního prostoru předloží 1/3 až 1/2 roztoku nitrolátky, přidá se 30 až 35 % kyselina solná, po ohřátí na cca 95 °C se přidá železo a po 15 až 20 minutách se dodá zbývající 1/2 až 2/3 roztoku nitrolátky, po redukci se vypustí z reakčního prostoru cca 2/3 obsahu směsi a ke zbývající 1/3 reakční směsi, Fe-kalů a nezreagovaného železa se přidá opět 30 až 35 % kyselina solná, která přednostně převede Fe-kaly na elektrolyt FeCl₂, přidá se další dávka nitrolátky a Fe-pilin a probíhá další automaticky řízený cyklus redukce.