

1959

技術革新資料

化學工業

41

上海科學技術出版社出版



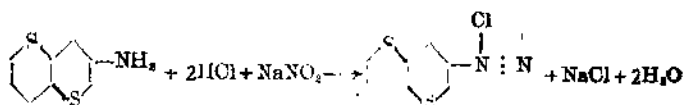
直接耐晒藍BRR工藝革新

上海有機化學工業公司技術科編

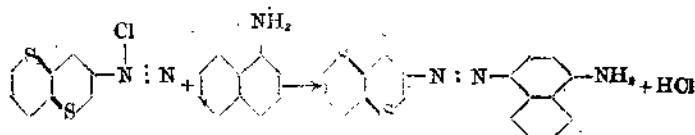
直接耐晒藍BRR可用于染絲、毛、棉、野生纖維等的紡織品，色澤鮮明，耐光亦好，是直接染料中制造过程較复杂的一种三偶氮染料。我厂在1957年初即进行生产此項染料，当时是根据B.I.O.S.Final Report №. 1548資料生产，其方法用稀体积反应，分离次数多（有三次經压濾分离），投料少，以致反应時間長，工序多，需要設備多。因此，在大跃进中这种操作法已不能符合于形势的要求，尤其在我厂的偶氮車間的設備条件下，这个矛盾更显得突出。同志們学习了苏联先进經驗，根据苏联“偶氮染料的生产”（契卡林等著）資料，并适当配合本厂的条件，改变反应条件，采用醋酸作为反应介質，使三次偶合改为二次，减少一次过濾，并結合其他措施，使产量提高一倍。在1958年8月試驗成功后，順利地投入了大型生产。現將其制造方法詳述于下。

一、反应过程

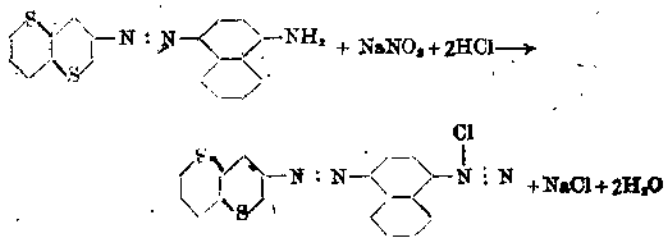
1. C 酸的重氮化:



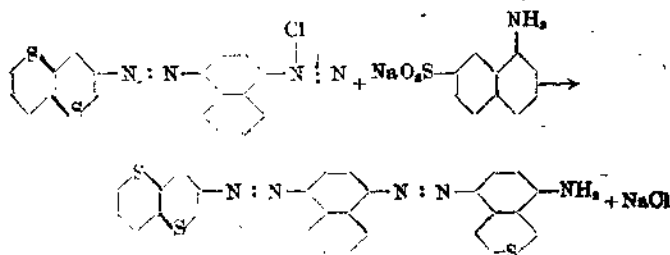
2. C 酸重氮鹽与甲苯胺的偶合:



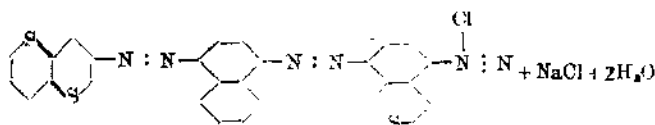
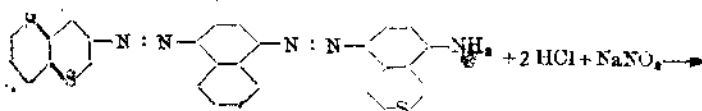
3. 單偶氮染料的重氮化:



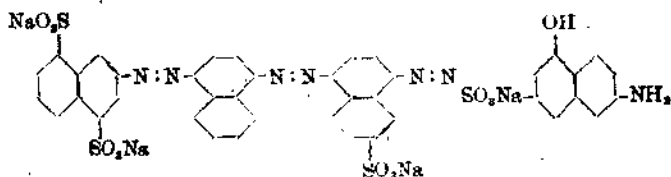
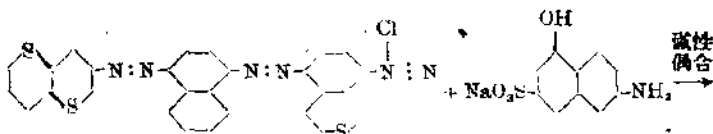
4. 單偶氮染料重氮鹽与1,7克立夫酸的偶合:



5. 双偶氮染料的重氮化:



6. 双偶氮染料重氮盐与J酸盐的偶合:



直接耐晒蓝 BRR (S=SO₃H)

二、操作方法

根据我厂偶氮车间的实际操作,投料量为每批800市斤。

1. C酸重氮化:

将液体C酸(折合100%)102.5公斤(体积1800公升左右),小心加30%盐酸中和到pH7,加冰400公斤,加30%盐酸107公斤,重氮化温度不超过8°C,亚硝酸钠用量(100%)23.72公斤,反应时间1~1½小时。重氮化完成后,用C酸平衡多余的亚硝酸,然后渐渐加醋酸钠40公斤,随时测

定到在剛果紅試紙上將近不呈現藍色為度，并对石蕊試紙必須呈酸性，再加冰降溫到 2°C 。

2. 甲萘胺乳化:

取甲萘胺(100%) 48.8公斤，加水450公升，軟肥皂20公斤，加熱到 90°C ，用少量鹽酸小心中和肥皂中的游鹼，要求 $\text{pH}=7\sim 7.5$ 為度。在強烈攪拌下，攪拌 $1\frac{1}{2}\sim 2$ 小時，待其自然降溫到 $50\sim 52^{\circ}\text{C}$ ，即可經過篩子，併入C酸重氮物中，(甲萘胺不可有油狀物存在)。

3. 第一次偶合:

在溫度不超過 15°C 的條件下，迅速將正在攪拌中的甲萘胺乳化溶液併入C酸重氮物中，偶合 pH 在6左右。偶合 $\frac{1}{2}$ 小時後，測定甲萘胺或C酸重氮物的過量情況，要求以C酸重氮物過量為宜。同時必須測定溶液溶解情況。偶合攪拌時間總計8小時。

4. 第二次重氮化:

首先檢查單偶氮物溶液溶解情況(必須全部溶解)，再加冰降溫到 $8\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，加30%鹽酸95公斤，並立即加入亞硝酸鈉(100%) 23.72公斤。在不超過 15°C 情況下，攪拌 $1\sim 1\frac{1}{2}$ 小時。完成後加冰400公斤，用尿素小心地破壞多餘的亞硝酸，然後加醋酸鈉70公斤。

5. 1,7克立夫酸溶解:

將1,7克立夫酸(100%) 76公斤，加入600公升水中，加純鹼(100%) 18公斤，加熱到 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$ ，要求完全溶解(必要時加鹽酸或純鹼使 pH 等於 $6.5\sim 7$)，然後攪拌，自然冷卻到 $45\sim 50^{\circ}\text{C}$ 後，即可迅速併入以上重氮物中。

6. 第二次偶合:

將1,7克立夫酸迅速拌入第二次重氮物中, 溫度在16~20°C之間, 偶合pH要求在6左右, 1,7克立夫酸絕對保持過量存在, 偶合時間8小時。

7. 中和溶解:

用29.5%液碱136公斤, 加水130公斤, 攪和后慢慢中和及溶解雙偶氮中間體, 要求完全溶解為止, pH=8, 即可加鹽, 加鹽量為總體積的10%。加完后, 攪拌½小時, 再檢查1,7克立夫酸過量情況及鹽析情況, 然后即上壓濾機充分壓干, 壓干后用15%鹽水350公斤洗滌, 再壓干。

8. 濾餅打漿及第三次重氮化:

將上項濾餅平均分為二分, 分別加到已放水(每只木桶)700公升的中型反應桶中進行攪拌, 在使其全部均勻并基本上消除了團塊等情況后, 加冰降溫到0°C。在每只中型反應桶內各加入30%鹽酸66公斤, 立即加入亞硝酸鈉溶液進行重氮化, 亞硝酸鈉(100%)用量為每只反應桶11.6公斤, 重氮化溫度0°C。亞硝酸鈉加完后, 攪拌3小時, 測定亞硝酸保持過量, 體積為每只反應桶1800公升, 溫度0°C。

9. J 酸溶解:

大型反應桶中放水600公升, 加入J酸(100%)77.2公斤, 進行攪拌, 再加入純碱(100%)17公斤, 加熱到60°C, 攪拌1小時, 使其全部溶解。在并鍋前, 加入純碱(100%)120公斤, 測定pH=11, 加好后加冰降溫到0°C, 即可并鍋。

10. 染料組成(第三次偶合):

將上面中型桶中重氮物由橡皮管慢慢放入J酸溶液中,

并同时將86公斤純碱（100%）配成300公斤溶液，亦緩緩加到偶合槽中。重氮物放料時間，二只共需2½小时。偶合溫度保持0~2°C，pH經常要測定，保持等于8。在0~2°C的溫度下攪拌2小时，随后溫度任其自流，繼續攪拌8小时。随后在2小时内升温到80°C，加鹽10%，攪拌½小时，立即上压濾机（总体積为5800公升）充分压干，用15%鹽水350公升洗滌，再經压干后，濾餅进烘房在80°C溫度下干燥。

三、改进理由和注意事項

1. C 酸重氮化:

过去体积較大，主要是防止与甲萘胺偶合后易于析出，不利于第二次重氮化。

现在C酸体积系根据我厂C酸濃度（約7%溶液），另外不再加水。目的是：

- （一）有利于增加下料；
- （二）重氮化反应易于进行。

注意事項：最后剩余的亞硝酸，必須用C酸溶液平衡，否則在下一工序与甲萘胺偶合时，可能使甲萘胺起重氮作用。

2. 甲萘胺乳化:

过去是以甲萘胺鹽酸溶液参加反应，但甲萘胺鹽酸仍須在較大的体积中才能溶解得完全，并且对鹽酸的純度要求高，不能含有硫酸根，因为甲萘胺的硫酸鹽是难溶于水的。

現改用肥皂乳化，其主要优点是：

- （一）压缩了溶解体积，使甲萘胺成悬浮体。

(二)由于甲萘胺中不加酸，第一次偶合的pH可以提高。

注意事項：攪拌下的甲萘胺乳化物应为白色乳酪狀液体，不应有颗粒及近似粒子的沉淀析出，否则会使偶合进行异常緩慢。如果发现沉淀析出情况，必須再加部分軟肥皂并升温和强烈攪拌。

3. 第一、二次偶合採取加醋酸鈉：

其目的是：

(一)主要在提高pH值，加快偶合速度，有利于压缩工时；

(二)根据苏联“偶氮染料”指出，可以减少鄰位异构物。

4. 比原来操作法减少了第二次重氮化合物过滤工序：

其目的是：

(一)压缩工序；

(二)减少设备，提高设备使用率。

其中采取用尿素破坏多余的亞硝酸，因为不再經過过濾，必須將剩余的亞硝酸破坏，否則將使下一偶氮体胺类芳香物亦起重氮作用而影响質量和得量。

注意事項：單偶氮物再重氮化前，必須全部溶解，方可进行加酸重氮化（加酸立即进行重氮化），否則（如发现在析出时）必須先加液碱使其全部溶解，再加酸进行重氮化。

四、經濟效果和存在問題

本产品自革新以后，由于工序的减少，反应体积的増添等改进，压缩了工时，并騰出了整套反应桶，从而使本产品

提前完成任务外，并且还增产了M棕105吨。

关于操作技术控制，虽然要求比较严格，但如果能注意到反应浓度、pH值、温度以及各工序中间鉴定，是可以得到合乎规格的产品的。其中惟对二次分离加盐盐析，我们觉得在具体生产中，有必要加以提出，因为它直接关系到产品的得量和质量，尤其对最后压滤的难易，有着比较大的关系。对于这一项技术工作，我们是研究得不够的，今后尚需要进一步鑽研。

上海泰新染料厂

上海科学技术出版社出版 新华书店上海发行所总经售 市三印 第Ⅲ—145号

1959年8月第1版第1次印刷 印张1/4 字数5,200 定价2分

印数1—3,350