



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 526

(11)

(B1)

(61)

- (23) Výstavní priorita
- (22) Přihlášeno 12 08 82
- (21) PV 5976-82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 143/48

- (40) Zveřejněno 26 08 83
- (45) Vydáno 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

KUNČICKÝ JIŘÍ ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ,
ČERNÝ OTAKAR ing. CSc., PARDUBICE,
VLK JOSEF, RYBITVÍ,
PILZ JOSEF ing., PARDUBICE

(54)

Způsob odstraňování volného 2-naftolu ze surové
kyseliny 2-naftol-1-sulfonové

Vynález se týká způsobu odstraňování volného 2-naftolu ze surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové, připravené sulfonací naftolu kyselinou sírovou, působením srážecího činidla obsahujícího metylolové skupiny.

Kyselina 2-naftol-1-sulfonová je meziproduktem pro přípravu kyseliny 2-amino-1-naftalensulfonové. Protože kyselina 2-amino-1-naftalensulfonová se z kyseliny 2-naftol-1-sulfonové připravuje Buchererovou reakcí, tj. aminací působením amoniaku za katalýzy siřičitanem amonným, vzniká z 2-naftolu eventuálně přítomného v surovině 2-naftylamin. 2-Naftylamin je podle současného poznání prokázaným karcinogenem a v případech, kdy se vyrábí kyselina 2-amino-1-naftalensulfonová z 2-naftol-1-sulfonové kyseliny obsahující 2-naftol, dochází tak k hygienickému a s tím spjatému i obchodnímu znehodnocení produktu. Kyselina 2-naftol-1-sulfonová obsahuje 2-naftol vždy, když se připravuje přímou sulfonací 2-naftolu kyselinou sírovou. V rovnovážném systému 2-naftol - kyselina sírová - voda - monosulfokyselina - disulfokyseliny nelze totiž nalézt stav příznivý z hlediska výtěžku monosulfokyseliny (kyseliny 2-naftol-1-sulfonové), aniž by nutně nebylo přítomno jisté množství 2-naftolu, v praxi asi 2 % vůči 2-naftol-1-sulfokyselině, které je dáno neovlivnitelnou hodnotou rovnovážných konstant děje. Ná vazně připravená kyselina 2-amino-1-sulfonová pak tedy obsahuje kolem 2 % 2-naftylaminu, zatímco přípustné množství je maximálně 0,1 %.

Postupuje-li se tak, že sulfonace 2-naftolu se provádí kyselinou chlorsulfonovou, vzniká sice produkt, který neobsahuje 2-naftol v množství, které by ovlivnilo kvalitu v dalším kroku připravené kyseliny 2-amino-1-naftalensulfonové, neboť nezreagovaný 2-naftol zůstane rozpuštěn v organickém rozpouštědle, v němž se sulfonace při tomto způsobu provádí. Vyšší

surovinové náklady, i vyšší technologická náročnost, plynoucí z toho, že jde o tzv. rozpouštědlovou technologii, vyúsťují však ve významně nižší ekonomičnost výroby.

Optimálním způsobem ekonomické přípravy kyseliny 2-naftol-1-sulfonové tedy je klasická sulfonace 2-naftolu kyselinou sírovou, kterou by však měl následovat účinný a levný rafinační způsob, odstraňující nezreagovaný 2-naftol. V poslední době byl takovýto způsob hledán v adsorpci 2-naftolu z roztoku surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové, resp. z roztoku jejích solí, na pevném loži aktivního uhlí. Vzhledem k praktické nemožnosti regenerovat sorbent přímo v loži adsorpčního zařízení však takovýto způsob vyžaduje vynaložení značného množství fyzické práce a při přihlédnutí k ceně sorbentu je i nákladný.

Podle vynálezu lze 2-naftol odstranovat ze surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové, připravené sulfonací 2-naftolu kyselinou sírovou, technologicky jednoduchým způsobem tak, že se na vodný roztok solí surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové s obsahem volného 2-naftolu působí srážecím činidlem, tvořeným kondenzačním produktem formaldehydu se čpavkem, aminy nebo amidy, obsahujícím metylolové skupiny vázané na dusík. Činidlo se přidává ve formě vodného roztoku, emulze nebo suspenze. Pochod probíhá při pH 3 až 6 a teplotě 60 až 90 °C. Vzniklá sraženina se mechanicky oddělí. Metylolový derivát kondenzační reakcí reaguje s 2-naftolem a převádí jej na nerozpustnou sraženinu, která se lehce odstraní filtrací. Samotná 2-naftol-1-sulfokyselina, vzhledem k dezaktivujícím vlivu sulfoskupiny, s činidlem nereaguje.

Díky malému množství použitých srážecích činidel, jejich nízké ceně a technologické nenáročnosti neovlivní rafinace prakticky cenu produktu. Způsob tedy otevírá cestu k racionální výrobě, z hlediska karcinogenity hygienicky nezávadné, kyseliny 2-amino-1-naftalensulfonové. Tato důležitá kyselina (tzv. Tobiasova kyselina) nachází uplatnění při přípravě řady azových barviv, případně se používá k přípravě dalších barvářských polotovarů.

Způsob dle vynálezu je blíže popsán v následujících příkladech.

Příklad 1

227 526

Byl připraven zásobní roztok srážecího činidla metylolového derivátu rozpuštěním 6 g močoviny v 60 ml vody, přidáním 17 g 36% roztoku formaldehydu a doplněním směsi do 100 ml. K srážení 2-naftolu byl použit po dvou hodinách stání.

400 g pasty, obsahující 112,6 g 2-naftol-1-sulfonové kyseliny (224,22 mol) a 2,26 g 2-naftolu, bylo rozpuštěno ve směsi 80 ml koncentrovaného čpavku a 320 ml vody. Pasta byla k roztoku přidávána pomalu a za chlazení, aby teplota směsi nepřestoupila 35 °C. Po zhomogenizování, tj. po dvou hodinách míchání při laboratorní teplotě, bylo přidáno opatrně 90 ml kyseliny chlorovodíkové zředěné v poměru 1 : 1 tak, aby se zachytil okamžik prvního barevného přechodu indikovaný kongo-červení. Opětného odbarvení bylo dosaženo přidávkem 0,4 g hydrogenuhličitanu sodného. Pak bylo přidáno 80 ml připraveného srážecího činidla a směs byla vyhřáta na 80 °C. Ihned po dosažení této teploty bylo vypnuto a odstaveno topné hnízdo a směs byla ponechána samovolně chladnout až na 60 °C (0,5 h). Potom byla dochlazena vodní lázní na 25 °C (0,5 h) a zfiltrována. Na filtru se zachytilo 5,2 g vlhkého filtračního koláče (po vysušení 1 g), šedohnědé, jemně práškovité, nelepivé látky. Původně neprůhledný, tmavě hnědý roztok se odbarvil za vzniku čiré, mírně nahnědlé kapaliny. Analýzou filtrátu bylo zjištěno, že veškeré množství filtrátu obsahuje 0,50 g 2-naftolu, tj. 0,044 % vůči kyselině 2-naftol-1-sulfonové.

Příklad 2

50 g pasty kyseliny 2-naftol-1-sulfonové, obsahující 17,85 g 2-naftol-1-sulfonové kyseliny a 0,445 g 2-naftolu, bylo rozpuštěno ve směsi 10 ml koncentrovaného čpavku a 40 ml vody. pH roztoku psk bylo s potenciometrickou kontrolou nastaveno titrací 12% kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 3,0 $\pm$ 0,1 a k roztoku bylo přidáno 5 ml suspenze připravené tak, že 4,2 g dikyandi-amidu a 5,4 g p-fenylendiamidu bylo suspendováno v malém množství vody, smíšeno s 8,4 g 36% roztoku formaldehydu a doplněno na 100 ml. Směs roztoku sulfokyseliny a srážecí suspenze pak byla krátce vyhřáta na 70 °C, pak ochlazena na 20 °C a zfiltró-

vána. Výsledný roztok byl čirý a bezbarvý a obsahoval jen 0,012 g 2-naftolu.

Příklad 3

Postup podle příkladu 2 byl opakován s tím rozdílem, že pH roztoku bylo nastaveno na hodnotu $4 \pm 0,1$ a k srážení bylo vzato 10 ml roztoku získaného suspendováním ev. rozpuštěním 4,2 g dikyandiamidu, 4,3 g 50% roztoku polyetyleniminu a 8,4 g 36% roztoku formaldehydu ve vodě a doplněním do 100 ml. Výsledný roztok sulfokyseliny po rafinaci obsahoval 0,017 g 2-naftolu.

Příklad 4

Postup dle příkladu 3 byl opakován s tím rozdílem, že pH roztoku bylo nastaveno na hodnotu $5 \pm 0,1$ a k srážení bylo vzato 10 ml roztoku činidla připraveného smíšením 4,2 g dikyandiamidu, 8,4 g 36% roztoku formaldehydu a 3,0 g 25% roztoku čpavku. Výsledný roztok po zahřátí, ochlazení a filtrací obsahoval 0,010 g 2-naftolu.

Příklad 5

Postup dle příkladu 2 byl opakován s tím rozdílem, že pH roztoku bylo upraveno na hodnotu $6,0 \pm 0,1$ a k srážení bylo vzato 10 ml roztoku připraveného smíšením 4,2 g dikyandiamidu, 8,4 g 36% čpavku a 3,0 g močoviny a doplněním na 100 ml vodou. Roztok po rafinaci obsahoval 0,014 g 2-naftolu.

Příklad 6

Byl připraven roztok metylolového derivátu smíšením 8,4 g dikyandiamidu, 16,8 g 36% formaldehydu a 6,4 g koncentrovaného čpavku v přibližně 150 ml vody; roztok byl doplněn na 200 ml. Použit byl po dvou hodinách stání.

550 g pasty, obsahující 155 g 2-naftol-1-sulfonové kyseliny a 3,1 g 2-naftolu, bylo rozpuštěno ve směsi 690 ml vody a 100 ml čpavku. Po úpravě pH, jak je popsáno v příkladu 1, bylo přidáno 80 ml roztoku pryskyřice, směs byla vyhřáta na 80°C a po pětiminutové prodlevě ochlazena až na 25°C . Vyloučená krupice sraženiny byla zfiltrována. Po vysušení vážil filtrační koláč 4 g. Prakticky bezbarvý filtrát obsahoval 9,7 % 2-naftol-1-sulfonové kyseliny a 0,0066 % 2-naftolu. Pro navazující aminaci jej bylo vzato 1 453 g (tj. 0,628 mol kyseliny 2-naftol-1-sul-

fonové). Do autoklávu bylo k 1 453 g roztoku kyseliny přidáno 450 g roztoku siřičitanu amonného (26,1 % SO_2) a připuštěno 120 g kapalného amoniaku. Směs pak byla zahřívána 6 hodin na teplotu 130 °C (tlak 1,2 MPa). Po ochlazení a odpuštění amoniaku byl roztok (1 853 g) profukován dusíkem 1 hodinu při 20 °C a pak 1 hodinu při 60 °C. Pak byla přidána koncentrovaná kyselina chlorovodíková do dosažení stálého pozotovního zabarvení na kongo-červeně. K neutralizaci volného čpavku bylo spotřebováno 200 ml koncentrované kyseliny, k dosažení prvních náznaků vylučování Tobiasovy kyseliny dalších 200 ml a dalších 200 ml bylo zapotřebí i k dosažení stabilního kyselého pH na kongo-červeně. Během okyselování byl oxid siřičitý vypuzován proudem dusíku. Po filtraci při 60 °C a vysušení na fritě profoukáním bylo získáno 148 g produktu, jehož analýzou bylo zjištěno, že obsahoval méně než 0,05 % 2-naftylaminu a 95 % 2-amino-1-naftalensulfonové (Tobiasovy) kyseliny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

227 528

Způsob odstraňování volného 2-naftolu ze surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové, připravené sulfonací 2-naftolu kyselinou sírovou, vyznačený tím, že se na vodný roztok solí surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové s obsahem volného 2-naftolu působí srážecím činidlem, tvořeným kondenzačním produktem formaldehydu se čpavkem, aminy nebo amidy, obsahujícím metylolové skupiny vázané na dusík, které se přidává ve formě vodného roztoku, emulze nebo suspenze při pH 3 až 6 a teplotě 60 až 90 °C a vzniklá sraženina se mechanicky oddělí.