

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51735

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 16.X.1964 (P 106 001)

Pierwszeństwo: _____

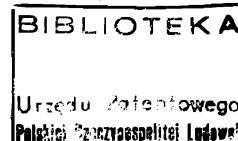
Opublikowano: 24. VIII. 1966

Kl. 12 q, 17

MKP C 07 c

39/14

UKD



Twórca wynalazku: inż. Jan Zimnicki

Właściciel patentu: Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta” Przedsiębiorstwo Państwowe, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania alfanaftolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alfanaftolu.

Znany jest sposób wytwarzania alfanaftolu przez hydrolizę rozcieńczonym kwasem siarkowym alfanaftyloaminy lub kwasu 1-naftyloamino-5-sulfonowego. Alfanaftol otrzymywany tym sposobem jest produktem czystym, lecz produkty wyjściowe są stosunkowo drogie, co wpływa na duży koszt wytwarzania produktu końcowego.

Znany jest również sposób wytwarzania alfanaftolu przez sulfonowanie naftalenu stężonym kwasem siarkowym w temperaturze 0°C lub w temperaturach podwyższonych nawet do 70°C i wytworzony surowy kwas naftalenosulfonowy wylewa się do wody, oddziela od nieprzereagowanego naftalenu, zobojętnia wodorotlenkiem lub węglanem wapniowym, oddziela siarczan wapniowy, dodaje węglanu sodowego, oddziela nierozpuszczalny węglan wapniowy, a roztwór macierzysty zawierający sól sodową kwasu 1-naftalenosulfonowego odparowuje do sucha. Możliwe jest również wydzielanie soli sodowej kwasu 1-naftalenosulfonowego przez wysalanie solą kuchenną roztworu otrzymywanego bezpośrednio po procesie sulfonowania naftalenu kwasem siarkowym i wylanie masy reakcyjnej do wody.

W ten sposób wytworzoną sól sodową kwasu 1-naftalenosulfonowego poddaje się następnie stapianiu z wodorotlenkiem potasowym lub też 50%-owym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego pod ciśnieniem. Po stopieniu masę reakcyjną roz-

2

puszcza się w wodzie, otrzymany roztwór zakwasza, przy czym wydziela się surowy alfanaftol, który następnie oczyszcza się przez destylację próżniową.

Podczas procesu sulfonowania naftalenu kwasem siarkowym tworzą się obok kwasu 1-naftalenosulfonowego również produkty uboczne, np. kwas 2-naftalenosulfonowy, a nawet kwasy dwunaftalenosulfonowe, przy czym kwas 2-naftalenosulfonowy jest zawarty w stosunkowo dużej ilości, co w konsekwencji prowadzi do dużej zawartości w produkcie końcowym obok alfanaftolu również i betanaftolu. Przy dużej zawartości izomeru betanaftolowego przy destylacji próżniowej alfanaftolu nie udaje się w dostatecznym stopniu uzyskiwać produktu czystego, przydatnego do dalszych syntez. Na skutek tego sposób ten nie znajduje praktycznego zastosowania mimo jego taniości.

Stwierdzono, że otrzymuje się alfanaftol z dużą wydajnością i o wymaganej czystości, jeżeli proces sulfonowania naftalenu prowadzi się w roztworze nitrobenzenu w temperaturze 0°—5°C za pomocą kwasu chlorosulfonowego, przy czym cała ilość naftalenu ulega sulfonowaniu.

Podczas procesu sulfonowania nitrobenzen nie ulega w tych warunkach zsulfonowaniu i stanowi tylko środowisko reakcji.

Masę reakcyjną rozcieńcza się następnie wodą, przy czym następuje rozdzielanie się na dwie warstwy, warstwę nitrobenzenową oraz warstwę wodną, zawierającą kwas 1-naftalenosulfonowy. Roztwór

wodny traktuje się następnie znaną metodą wodorotlenkiem wapniowym, oddziela siarczan wapniowy, a roztwór macierzysty zadaje się węglanem sodowym, oddziela węglan wapniowy i przesącz odparowuje do sucha. Otrzymaną sól sodową kwasu 1-naftalenosulfonowego stapia się następnie z wodorotlenkiem sodowym w obecności wody w ilości 5–15% wagowych w stosunku do wagi wodorotlenku sodowego, przy czym proces stapiania prowadzi się w temperaturze 260°–270°C pod ciśnieniem 2–5 atm. Stop po rozpuszczaniu w wodzie oczyszcza się węglem aktywowanym, a przesącz zakwasza kwasem siarkowym, przy czym wydziela się surowy alfanaftol, który następnie poddaje się destylacji próżniowej.

Alfanaftol wytworzony sposobem według wynalazku jest produktem czystym, nadającym się do dalszego zastosowania przy wytwarzaniu barwników i jego temperatura krzepnięcia wynosi 92,5–93,5°C, a więc o takim samym stopniu czystości, jaki ma alfanaftol wytwarzany z 1-naftyloaminy lub kwasu 1-naftyloamino-5-sulfonowego, przy czym proces technologiczny jest przy tym znacznie prostszy.

Przykład. 128 kg naftalenu rozpuszcza się w 300 litrach nitrobenzenu i po oziębieniu do temperatury 0°C wkrapla do otrzymanego roztworu 134 kg kwasu chlorosulfonowego utrzymując temperaturę reakcji 0°–5°C. Po wkropleniu kwasu chlorosulfonowego, zawieszinę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 0°–5°C, odprowadzając wydzielający się przy tym chlorowódor.

Następnie masę reakcyjną wylewa się do 1500 litrów wody energicznie mieszając, po czym mieszaninę pozostawia w spokoju, aż do rozdzielenia się jej na dwie warstwy, warstwę nitrobenzenową i warstwę wodną.

Oddzieloną warstwę wodną zobojętnia się 70 kg wodorotlenku wapniowego i po ogrzaniu do tem-

peratury 90°–95°C oddziela wydzielony siarczan wapniowy. Po odsączeniu siarczanu wapniowego przesącz zadaje się 75 kg węgla sodowego, aż do całkowitego strącenia jonów wapniowych i w temperaturze 80°C odfiltruje wydzielony węglan wapniowy. Przesącz odparowuje się do sucha, a do otrzymanego suchego produktu dodaje 100 kg wodorotlenku sodowego i 10 litrów wody. Mieszaninę ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 260–270°C pod ciśnieniem 2–5 atm. W tych warunkach utrzymuje się masę reakcyjną w ciągu 6 godzin.

Utworzony stop rozpuszcza się w 1250 litrach wody, otrzymany roztwór ogrzewa się do wrzenia z węglem aktywnym, filtruje, a przesącz zakwasza 200 litrami 50%-owego kwasu siarkowego, przy czym wydziela się surowy alfanaftol. Produkt surowy odsącza się, przemywa wodą i suszy. Suchy produkt poddaje się destylacji próżniowej.

Otrzymuje się 100 kg alfanaftolu o temperaturze krzepnięcia 93°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alfanaftolu z naftalenu przez sulfonowanie w temperaturze 0°–5°C, przeprowadzenie otrzymanego kwasu 1-naftaleno-sulfonowego w sól sodową i stapianie tej soli z wodorotlenkiem sodowym w obecności wody w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem, zakwaszenie otrzymanego stopu, oddzielenie surowego alfanaftolu i jego destylację pod ciśnieniem zmniejszonym, **znamienny tym**, że proces sulfonowania naftalenu prowadzi się kwasem chlorosulfonowym w roztworze nitrobenzenowym, otrzymany kwas 1-naftalenosulfonowy przeprowadza w znany sposób w sól sodową kwasu 1-naftalenosulfonowego, którą stapia się z wodorotlenkiem sodowym w obecności wody zawartej w masie reakcyjnej w ilości 5–15% wagowych w stosunku do wagi użytego wodorotlenku sodowego w temperaturze 260–270°C.