



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223913

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 18 01 82
(21) (PV 328-82)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 143/60

(40) Zveřejněno 28 01 83
(45) Vydáno 15 11 85

(75)
Autor vynálezu

NERAD ZDENĚK dr. ing., BARTOŠ ARNOŠT ing.,
MUDROCH JAROSLAV, PARDUBICE

(54) Způsob výroby Cléve kyselin

1

Vynález se týká způsobu výroby Cléve kyselin. Cléve kyseliny (1-amino-6-naftalensulfonová a 1-amino-7-naftalensulfonová) jsou důležitým barvářským polotovarem, vyráběným již desítky let.

Při výrobě se používá technologie, při které se sulfonuje naftalen kyselinou sírovou za použití molárního poměru H_2SO_4 : naftalenu = 1,35, na směs naftalen-2-sulfonové kyseliny a naftalen-1-sulfonové kyseliny v poměru cca 85:15. Vedle toho vzniká určité množství di-sulfokyselin. Uvedená směs se potom nitruje a redukuje podle Béchampa. Vzniklou směs 1,6- a 1,7-Cléve kyselin (z naftalen-2-sulfonové kyseliny) peri-kyselin (z naftalen-1-sulfonové kyseliny) a disulfokyselin je třeba podrobit složitému izolačnímu a separačnímu procesu, při němž rezultují jednotlivé Cléve kyseliny a peri-kyselina jako zboží, zatímco disulfokyseliny s odpadními solemi se kanalizují. Vzniklá peri-kyselina (1-amino-8-naftalensulfonová kyselina) se považuje za nezbytný doprovod ("štěpná výroba") a nevyniká mimořádnou čistotou. Pro její výrobu existuje samostatná technologie, při níž se získává zboží vyšší kvality.

Nyní bylo zjištěno, že je možno vyrábět Cléve kyseliny samostatně (bez štěpné výroby peri-kyselin), přičemž se zvýší výroba o 15 až 20 %, výrobní proces se zjednoduší a rezultující Cléve kyseliny vyhovují vyšší čistotou, jestliže se použije šetrnější sulfonační proces a následná hydrolyza naftalen-1-sulfonové kyseliny.

Způsob výroby Cléve kyselin spočívá podle vynálezu v tom, že se naftalen sulfonuje kyselinou sírovou v molárním poměru H_2SO_4 : naftalenu = 1,05 až 1,15, s výhodou 1,1, vzniklá příměs naftalen-1-sulfonové kyseliny se hydrolyzuje přehřátou párou za vzniku naftalenu a H_2SO_4 , naftalen se z reakční směsi odstraní, zachytí a vrátí do procesu, pak se upraví

koncentrace H_2O v reakční směsi popřípadě částečným oddestilováním H_2O nebo přísadou mono-hydrátu či olea, provede se nitrace, redukce a separace.

Zavedením způsobu výroby dle vynálezu se zvýší výroba Cléve kyselin o 15 až 20 %, výrobní proces se zjednoduší a resultující Cléve kyseliny vyhovují vyšší čistotou. Vzniká podstatně nižší množství ztrátových disulfokyselin, přičemž zvýšené množství naftalen-1-sulfonové kyseliny se eliminuje zavedením selektivního hydrolyzního procesu, při kterém se naftalen-1-sulfonová kyselina přemění na naftalen a H_2SO_4 , naftalen se přehřátím vodní párou ze směsi vyfouká a po kondenzaci znovu použije. Zvýšený obsah vody způsobený hydrolyzou se eliminuje buď oddestilováním za vakua, nebo přidáním příslušného množství mono-hydrátu či olea.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad provedení

Do sulfonační baňky se předloží 107 g naftalenu a vyhřeje se na $130^\circ C$. Do míchané taveniny naftalenu se nyní přivádí po dobu 75 s $94,5$ g H_2SO_4 96% tak, že na konci přípouštění je dosaženo teploty $160^\circ C$. Na teplotě v rozmezí 160 až $165^\circ C$ se reakční směs udržuje ještě 1,5 h. Teplota tuhnutí vzorku směsi je $90^\circ C$, je-li nižší, prodlužuje se doba míchání o 0,5 h. Na konci doby míchání obsahuje sulfonační směs vedle naftalen-beta-kyseliny až 10 % naftalen-1-sulfonové kyseliny, až 5 % disulfokyselin a dinaftylsulfonu, vedle nezreagovaného naftalenu a H_2SO_4 . Za účelem podstatného snížení obsahu nežádoucího naftalen-1-sulfonové kyseliny se reakční směs nalije do přeháněcí baňky, v níž je předloženo 11,0 g vody. Teplota systému poklesne na 145 až $150^\circ C$, při které probíhá po dobu 1 h hydrolyza naftalen-1-sulfonové kyseliny. Potom se přidá ještě jednou 11,0 g vody, teplota přitom poklesne na 135 až $140^\circ C$, a zředěnou sulfonační směsí, obsahující po hydrolyze již jen malé množství naftalen-1-sulfonové kyseliny, se prohání po dobu 2 h vodní pára, kterou je vynášen naftalen do jímací nádoby. Zbaven vlhkostí se může použít k další sulfonaci.

Směs naftalensulfonových kyselin o složení 57,5 % hmot. beta-kyseliny, 1,2 % hmot. alfa-kyseliny, 2,8 % disulfokyselin a 0,8 % hmot. nezreagovaného naftalenu, 15,2 % hmot. H_2SO_4 s obsahem 22,5 % hmot. H_2O , se zahustí při 6,45 kPa a teplotě $120^\circ C$ tak, že výsledná směs obsahuje jen 8,1 % hmot. H_2O .

180 g zahuštěné sulfonační směsi o teplotě $120^\circ C$ se za míchání spustí do předložené H_2SO_4 96% o hmotnosti 100,7 g, předem ochlazené na $5^\circ C$. Ohřátý systém se ochladí na teplotu nitrace $35^\circ C$ a začne se dávkovat 67,5 % HNO_3 . Cca po 12 h se získá 345,8 g roztoku nitro-Cléve kyselin, který se zředí 143 g vody nasycené Cléve kyselinou a dále zbaví zbytků HNO_3 přefoukáním vzduchem.

Kyselý roztok se neutralizuje tak, že se nejprve předloží 400 g vody nasycené nitro-Cléve kyselinami, 135 g vody a 80 g dolomitu, směs se za míchání vyhřeje na 90 až $92^\circ C$ a potom se připustí roztok nitro-Cléve kyselin. K dokončení neutralizace se přidá 76,6 g vápence a Kongo neutrální roztok se při $90^\circ C$ zfiltruje. Neutrální roztok Mg solí nitro-Cléve kyselin se podrobí Béchampově redukci za vzniku Cléve kyselin.

Do 2,5 l sulfonační baňky, opatřené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem, se předloží 283 g vody nasycené Cléve kyselinami, 113,7 g Fe pilin a 3,7 g 37% HCl. Reakční směs se vyhřeje k varu a přidává se neutrální roztok nitro-Cléve kyselin vyhřátý na 80 až $90^\circ C$ tak, aby v redukčním roztoku nebyl přebytek nitro-Cléve kyselin. Po ukončené redukci se přidá 1,5 g lovinitu a když roztok neobsahuje již Fe^{++} , reakční směs se zfiltruje. Získá se 869 g neutrálního filtrátu se 132,1 g Cléve kyselin, který se zahustí na koncentraci 324 g Cléve kyselin/l a zahuštěný roztok se za míchání ochladí na teplotu $25^\circ C$. Vyloučí se 86,2 Mg-solí 1,6-Cléve kyseliny, obsahující v sušině 81,0 % hmot. žádané kyseliny. Sůl se míchá s 85 g vody v destilační baňce opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a

kapací nálevkou, výsledná koncentrace činí 380 g 1,6-Cléve kyseliny/l. Po okyselení směsí H_2SO_4 96% se vyhřátá směs ochladí na 25 °C a zfiltruje. Vzniklá sraženina volné 1,6-Cléve kyseliny se promyje vodou a získá se 58,1 g produktu, jehož sušina obsahuje 95 % hmot. 1,6-Cléve kyseliny. Výtěžek na nasazený naftalen činí 27,2 % teorie. Vzhledem k nízkému obsahu peri-kyseliny, plynoucího z nízkého obsahu alfa-kyseliny v původní sulfonační směsi, se neprovádí její izolace, ale po zahuštění se roztok přímo vykyslí na 1,7-Cléve kyselinu. 375,1 g filtrátu po izolaci Mg-soli 1,6-Cléve kyseliny s obsahem 77,9 g Cléve kyselin se nyní zahustí na 280 g Cléve kyselin/l (ve formě jejich Mg-soli), zahřeje na 80 °C a připustí 19,2 g 96% H_2SO_4 . Potom se ještě udržuje na uvedené teplotě 30 min, načez se filtruje. Po vymytí sraženiny a vysušení se získá 50,4 g látky, obsahující 96,9 % hmot. 1,7-Cléve kyseliny s příměsí 6,0 % hmot. 1,6-Cléve kyseliny. Výtěžek na sumárně zreagovaný naftalen činí 33,9 % teorie, sumární výtěžek 1,6- a 1,7-Cléve kyseliny je tedy 61,1 % teorie.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby Cléve kyselin sulfonací naftalenu kyselinou sírovou, vyznačený tím, že se sulfonace provádí v molárním poměru H_2SO_4 : naftalenu = 1,05 až 1,15, s výhodou 1,1, vzniklá příměs naftalen-1-sulfonové kyseliny se hydrolyzuje přehřátou vodní parou za vzniku naftalenu a H_2SO_4 , naftalen se z reakční směsi odstraní, zachytí a vrátí do procesu, pak se upraví koncentrace H_2O v reakční směsi popřípadě částečným oddestilováním H_2O nebo přísadou monohydrátu či olea, provede se nitrace, redukce a separace.