



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 765

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 01 82
(21) PV 111-82

(51) Int. Cl.³ C 07 C 143/36

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 01 07 85

(75)

Autor vynálezu

KROUPA JAN RNDr., VRANÁ VĚRA, PARDUBICE

(54)

Způsob separace izomerních antrachinonmono- a disulfokyselin

1

Vynález se týká separace izomerních antrachinonmono- a disulfokyselin po sulfonaci antrachinonu kapalinovou extrakcí.

Antrachinonmono- a disulfokyseliny jsou významnými polotovary, především pak při výrobě organických barviv. Jejich výroba spočívá v sulfonaci antrachinonu vhodným sulfonačním činidlem a následné separaci produktů obsažených v reakční směsi. Reakční směs ve většině případů obsahuje směs izomerů mono- a disulfokyselin a nadbytek nezreagovaného sulfonačního činidla. Získávání žádaných produktů obsažených v těchto reakčních směsích se nejčastěji provádí vysolováním, přičemž se využívá různé rozpustnosti sodných či draselných solí mono- a disulfokyselin, popřípadě solí izomerních sulfokyselin navzájem. Tak např. kyselina antrachinon-1-sulfonová vyrobená sulfonací antrachinonu oleem za přítomnosti soli rtuti se získává z reakčního produktu obsahujícího též antrachinon-2-sulfokyselinu a antrachinondisulfokyselinu ve formě málo rozpustné sodné soli. Při izolaci kyseliny antrachinon-1,5-disulfonové a antrachinon-1,8-disulfonové vznikajících současně při sulfonaci antrachinonu koncentrovaným oleem při vyšších teplotách za přítomnosti soli rtuti se postupuje tak, že reakční směs se nejprve zředí kyselinou sírovou tak, aby koncentrace kyseliny sírové v naředěném produktu byla 90 % hmot. Po ochlazení na 50 °C se izoluje málo rozpustná antrachinon-1,5-disulfokyselina, po přidání vodného roztoku chloridu draselného se pak izoluje draselná sůl antrachinon-1,8-disulfokyseliny. Volná antrachinon-1,5-disulfokyselina se pak převádí na sodnou sůl přidávkou vodného roztoku chloridu sodného. Při

dělení antrachinon-2,6- a 2,7-disulfokyseliny se postupuje tak, že 2,6-izomer se vyloučí ve formě málo rozpustné sodné soli po přidání určitého množství chloridu sodného, 2,7-izomer se pak získá z filtrátů po odstranění 2,6-izomeru přidáním dalšího přídatku chloridu sodného.

Značnou nevýhodou těchto postupů je jejich nízký výtěžek. Vlivem nedokonalosti těchto separačních postupů dochází ke značnému úniku sulfokyselin či jejich solí do odpadních vod. Tato skutečnost je krajně nepříznivá nejen z důvodů ekonomických, ale též ekologických, neboť antrachinonsulfokyseliny obsažené v odpadních vodách jsou velmi obtížně degradovatelné, ať již biologicky či chemicky. Kromě toho dochází při vysolování ke značnému zatěžování odpadních vod minerálními solemi.

Nyní bylo zjištěno, že k dělení izomerních antrachinonmono- a disulfokyselin lze s výhodou užít kapalinové extrakce. Způsob separace izomerních antrachinonmono- a disulfokyselin spočívá podle vynálezu v tom, že se jejich vodné roztoky, popřípadě vodné roztoky jejich rozpustných solí extrahují protiproudě roztokem terciárních alifatického aminu s počtem atomů uhlíku 21 až 36, popřípadě roztokem jeho soli s minerální kyselinou v organickém rozpouštědle jako toluen, xylen, tetrachlorethylen nebo lakový benzin. Jak bylo výše uvedeno způsobem dle vynálezu lze dělit nejenom volné kyseliny, ale též jejich soli. V případě, že se jedná o dělení solí se však užívá jako extrakčních činidel solí aminů s kyselinami, s výhodou hydrogenchloridu nebo hydrogensulfátu tri-n-oktylaminu. K dělení dochází tak, že jedna z izomerních mono- či disulfokyselin přechází při extrakci přednostně do organické fáze, kde se naváže na amin, zatímco druhý izomer se hromadí v rafinátu. Po oddělení fází se sulfokyselina obsažená v extraktu podrobí extrakci vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, hydroxidu amonného nebo uhličitanu sodného, čímž zároveň regeneruje amin pro další použití. Hlavní výhodou tohoto postupu oproti klasickým postupům je podstatné zvýšení výtěžku separace při zachování požadované čistoty produktu a omezení tvorby organických i anorganických odpadních látek na minimum. Tento postup umožňuje získávat izomerní sulfokyseliny, které v důsledku nedokonalosti separačních postupů odcházely nevyužitely do odpadních vod.

K extrakci lze s výhodou využít protiproudé extrakce v systému dvou rozpouštědel, z nichž jedním je roztok extrakčního činidla ve vhodném rozpouštědle a druhým voda, ve dvou kolonách. Surovina obsahující směs izomerních antrachinonmono- či disulfokyselin, popřípadě jejich rozpustných solí, je nastříkována ve vhodném místě do protiproudé kolony. Ve spodní části kolony je dávkováno extrakční činidlo rozpouštěné ve vhodném rozpouštědle a odebírán rafinát, v hlavě kolony je přiváděna voda a odebírán extrakt. V části kolony pod nástřikovým patrem (ochuzovací částí) dochází k přednostní extrakci snáze extrahovatelné složky do extraktu, v části kolony nad nástřikovým patrem (obohacovací částí) k promývání extraktu vodou, které vede ke zvýšení čistoty extraktu, neboť z extraktu jsou jednak odstraňovány zbytky dispergované vodné fáze, jednak v důsledku hydrolytických rovnováh přecházejí zbytky hůře extrahovatelné složky do vodné fáze.

Ve druhé koloně dochází k reextrakci antrachinonmono- či disulfokyseliny obsažené v extraktu do vodné fáze působením vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu a k uvolnění

aminu, který lze recyklovat zpět do první kolony.

Tohoto způsobu separace je možno použít nejenom pro dělení dvousložkových systémů, ale též k dělení směsí n-izomerů antrachinonmono- či disulfokyselin. V tomto případě je však nutné obdobně jako při kontinuální rektifikaci použít n-1 estrakčních kolon.

Výše uvedený způsob separace izomerních antrachinonmono- či disulfokyselin je ilustrován na následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do protiproudého estraktoru s osmi patry v ochuzovací a jedním patrem v obohacovací části byla nastříkována rychlostí 1 000 ml/h surovina obsahující v jednom litru 0,035 molu antrachinon-1-sulfokyseliny a 0,068 molu antrachinon-2-sulfokyseliny. Průtok extrakčního činidla, jež bylo roztokem tri-n-oktylaminu v xyleny o koncentraci 0,11 mol/l, činil 400 ml/h. Do horní části extraktoru byla připouštěna voda v množství 200 ml/h. V rafinátu bylo získáváno 0,001 mol/h antrachinon-2-sulfokyseliny a 0,034 mol/h antrachinon-1-sulfokyseliny. Reextrakcí extraktu vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$ bylo ve druhé koloně získáno 0,067 mol/h antrachinon-2-sulfonanu sodného a 0,001 mol/h antrachinon-1-sulfonanu sodného.

P ř í k l a d 2

Do protiproudého extraktoru s třemi patry v ochuzovací a dvěma patry v obohacovací části byl nastříkovan rychlostí 10 l/h roztok obsahující v jednom litru 0,006 molu antrachinon-1,6-disulfonanu sodného, 0,021 molu antrachinon-1,8-disulfonanu sodného a 1 mol H_2SO_4 . Průtok extrakčního činidla, jež bylo roztokem tri-n-oktylaminu v xyleny o koncentraci 0,11 mol/l, činil 3,6 l/h. Do horní části extraktoru byla připouštěna voda v množství 200 ml/h. V rafinátu bylo získáváno 0,050 mol/h antrachinon-1,6-disulfonanu sodného a 0,010 mol/h antrachinon-1,8-disulfonanu sodného v kyselině sírové o koncentraci $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$. Reextrakcí extraktu vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$ bylo ve druhé koloně získáváno 0,010 mol/h antrachinon-1,6-disulfonanu sodného a 0,200 mol/h antrachinon-1,8-disulfonanu sodného.

P ř í k l a d 3

Do protiproudého extraktoru s třemi patry v ochuzovací a dvěma patry v obohacovací části byl nastříkovan rychlostí 1 l/h roztok obsahující v jednom litru 9,39 g antrachinon-1,5-disulfonanu sodného, 9,40 g antrachinon-1,8-disulfonanu sodného a 100 g kyseliny sírové. Průtok extrakčního činidla, jež bylo roztokem tri-n-decylaminu v xyleny o koncentraci 0,11 mol/l, činil 500 ml/h. V horní části extraktoru byla dávkována voda v množství 200 ml/h. V rafinátu bylo získáváno 9,30 g/h antrachinon-1,5-disulfonanu sodného a 0,10 g/h antrachinon-1,8-disulfonanu sodného. Reextrakcí extraktu vodným roztokem hydroxidu amonného o koncentraci $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 2 \text{ mol/l}$ bylo ve druhé koloně získáváno 9,30 g/h antrachinon-1,8-disulfonanu amonného a 0,09 g/h antrachinon-1,5-disulfonanu amonného.

P ř í k l a d 4

Do protiproudého extraktoru s třemi patry v ochuzovací a dvěma patry v obohacovací části byl nastříkovan rychlostí 10 l/h roztok obsahující v jednom litru 0,006 molu antrachinon-1,6-disulfonanu sodného a 0,022 molu antrachinon-1,8-disulfonanu sodného. Průtok extrakčního činidla, jež bylo roztokem hydrogenchloridu tri-n-oktylaminu v toluenu o koncentraci 0,11 mol/l, činil 3,6 l/h. Do horní části extraktoru byla připouštěna voda v množství 150 ml/h. V rafinátu bylo získáváno 0,048 mol/h antrachinon-1,6-disulfonanu sodného a 0,011 mol/h antrachinon-1,8-disulfonanu sodného. Reextrakcí extraktu vodným roztokem hydroxidu sodného bylo ve druhé koloně získáváno 0,012 mol/h antrachinon-1,6-disulfonanu sodného a 0,209 mol/h antrachinon-1,8-disulfonanu sodného.

P ř í k l a d 5

Do stejného zařízení, jako v příkladech 1 až 4 byl nastříkovan roztok obsahující v jednom litru 0,021 molu antrachinon-1,8-disulfonanu sodného a 1 mol H_2SO_4 0,006 molu antrachinon-1,6-disulfonanu sodného a bylo pokračováno ve způsobu provedení jako v příkladě 2 s tím rozdílem, že tri-n-oktylamin byl rozpuštěn v lakovém benzínu.

P ř í k l a d 6

Do protiproudého extraktoru jako v příkladu 3 byl nastříkovan roztok obsahující v jednom litru 9,39 g antrachinon-1,5-disulfonanu sodného, 9,40 g antrachinon-1,8-disulfonanu sodného a 100 g H_2SO_4 a bylo pokračováno stejným způsobem. K extrakci byl použit tri-n-decylamin v tetrachloretylenu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob separace izomerních antrachinonmono- a disulfokyselin, vyznačený tím, že se jejich vodné roztoky, popřípadě vodné roztoky jejich rozpustných solí, extrahují protiproudě roztokem terciárního alifatického aminu s počtem atomů uhlíku 21 až 36, popřípadě roztokem jeho soli s minerální kyselinou v organickém rozpouštědle jako toluen, xylen, tetrachlorethylen nebo lakový benzín a sulfokyselina obsažená v extraktu se podrobí reextrakci vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se rozpustné soli antrachinonmono- a disulfokyselin extrahují z prostředí minerální kyseliny roztokem terciárního alifatického aminu s počtem atomů uhlíku 21 až 36.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se do extrakčního prostoru zavádí při extrakci jako zpětný tok voda.