

COZ C 143/60



Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47474

Kl. 12 q, 7
Kl. internat. C 07 c

Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta“*)

Zgierz, Polska

Sposób wytwarzania czystych kwasów 1-amino-naftaleno-6-sulfonowego i 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego z mieszaniny kwasów 1-nitronaftaleno-6, 7 i 8-sulfonowych

Patent trwa od dnia 20 grudnia 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystych kwasów 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego i 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego z mieszaniny kwasów 1-nitronaftaleno-6, 7 i 8-sulfonowych powstających przy sulfonowaniu naftalenu w pozycji beta i następnie nitrowaniu kwasem azotowym.

Kwasy 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy i 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy stanowią cenne półprodukty do wytwarzania barwników azowych i powinny być otrzymywane w stanie możliwie czystym, ponieważ zanieczyszczenie jednego kwasu drugim uniemożliwia otrzymywanie z nich barwników o wzorcowym odcieniu.

Jest rzeczą znaną wytwarzanie kwasów 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego i 1-aminonaftale-

no-7-sulfonowego z mieszaniny kwasów 1-nitronaftaleno-6, 7 i 8-sulfonowych przez traktowanie mlekiem wapiennym, oddzielenie siarczanu wapniowego, redukcję żelaza i traktowanie wytworzonych aminonaftaleno-sulfokwasów kwasem siarkowym, przy czym wydziela się osad stanowiący mieszaninę wolnych kwasów 1-aminonaftaleno-6, 7 i 8-sulfonowych. Osad rozpuszcza się w gorącej wodzie i zubożeniu tlenkiem magnezowym, przy czym wydziela się osad soli magnezowej kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego, który odsącza się. Osad rozpuszcza się w wodzie i przemienia sodą na sól sodową tego kwasu, przy czym domieszka w postaci kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego wytrąca się z roztworu, a po jego oddzieleniu przesącz rozcieńcza się wodą i traktuje kwasem siarkowym, w celu wytrącenia kwasu 1-aminonaftaleno-8-sulfonowego, stanowiącego nieznaczne zanieczyszczenie. Przesącz zabiera się i zakwasza kwasem siarkowym, przy czym wytrąca się kwas

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr Alicja Cisło, inż. Jan Tabaszewski, inż. Tadeusz Skrobaccki, mgr inż. Tadeusz Cisło.

1-aminonaftaleno-6-sulfonowy, stosowany już do wytwarzania barwników azowych.

Roztwór soli magnezowej kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego, pozostały po oddzieleniu osadu soli magnezowej kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego, przemienia się sodą na sól sodową i zateża, przy czym krystalizuje sól sodowa kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego, którą odsąca. Do otrzymanych kryształów dodaje się osadu tejże soli wytrąconej uprzednio przy przeróbce soli magnezowej kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego, rozpuszcza się w wodzie i za pomocą kwasu siarkowego wytrąca kwas 1-aminonaftaleno-8-sulfonowy, stanowiący również nieznaczne zanieczyszczenie. Przesącz zateża się i ponownie zakwasza kwasem siarkowym, przy czym wytrąca się kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy, używany do wytwarzania barwników azowych.

Przy przeróbce mieszaniny kwasów 1-nitronaftaleno-6,7 i 8-sulfonowych sposobem wyżej opisanym wytrącane za pomocą kwasu siarkowego czyste kwasy 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy i 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy stanowią w sumie zaledwie 15% ich zawartości w przetwarzanej masie reakcyjnej, reszta zaś tych kwasów pozostaje w przesączach, z których wytrąca się je za pomocą kwasu siarkowego. Otrzymuje się przy tym mieszaninę kwasów 1-aminonaftaleno-6,7 i 8-sulfonowych, nie nadającą się do ponownej przeróbki i stosowaną do wytwarzania mniej cennych barwników azowych.

Jak wynika z powyższego opisu, opisany wyżej sposób jest mało wydajny, bardzo kłopotliwy przy jednoczesnej małej przebiegłości aparatury, przy czym wymaga używania stosunkowo drogiego tlenu magnezowego.

Przewodnią myślą wynalazku jest wyeliminowanie wyżej wymienionych niedogodności przez zastosowanie rozdzielania mieszaniny kwasów 1-nitronaftaleno-6,7 i 8-sulfonowych za pomocą ich soli znacznie różniących się stopniem rozpuszczalności w wodzie.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę kwasów 1-nitronaftaleno-6,7 i 8-sulfonowych, otrzymywanych przez sulfonowanie naftalenu w pozycji beta i następne nitrowanie, rozcieńcza się wodą do stężenia 0,9–1,5 mola/l i zobojętnia wodą amoniakalną, przy czym w temperaturze 30–50 °C wytrąca się czysta sól amonowa kwasu 1-nitronaftaleno-6-sulfonowego, którą po odsączeniu redukuje się znaną metodą (metodą Bechamp'a) żelazem na kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy, alkali-

zuje się roztwór sodą i po oddzieleniu od szlamu zateża do stężenia 0,7–0,9 mola/l i w końcu za pomocą kwasu siarkowego wytrąca czysty kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy.

Przesącz po oddzieleniu czystej soli amonowej kwasu 1-nitronaftaleno-6-sulfonowego, zawiera sole amonowe kwasów 1-nitronaftaleno-7-sulfonowego i w nieznacznej ilości kwasu 1-nitronaftaleno-8-sulfonowego, które redukuje się znaną metodą żelazem na kwasy 1-aminonaftaleno-7 i 8-sulfonowe, alkalinizuje roztwór sodą i po oddzieleniu od szlamu zateża do stężenia 0,7–0,9 mola/l, przy czym wykrystalizowuje techniczna sól sodowa kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego z niewielką domieszką soli sodowej kwasu 1-aminonaftaleno-8-sulfonowego. Wydzielone kryształy rozpuszcza się w wodzie do stężenia 0,3–0,55 mola/l, dodaje sody, w celu wytrącenia reszty jonów żelazowych, rozcieńcza wodą do stężenia 0,25–0,50 mola/l i wytrąca się w temperaturze około 90 °C kwasem siarkowym kwas 1-aminonaftaleno-8-sulfonowy, a przesącz zateża do stężenia 0,6–0,9 mola/l, wytrąca kwasem siarkowym i odsąca w temperaturze 20–60 °C czysty kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy.

Należy zaznaczyć, że przy stosowaniu sposobu według wynalazku, wytwarzane czyste kwasy 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy i 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy stanowią w sumie około 50% ich zawartości w przetwarzanej masie reakcyjnej, przy czym uzyskuje się to stosując wodę amoniakalną znacznie tańszą od tlenu magnezu.

Przykład. 130 g naftalenu krystalicznego ogrzewa do temperatury 120 °C i do stopu wkrapla się w ciągu 0,5 godziny 130 g monohydratu kwasu siarkowego, po czym masę reakcyjną podgrzewa się w ciągu 1 godziny do temperatury 160 °C i w tej temperaturze miesza w ciągu 2 godzin, przy czym naftalen sulfonuje się głównie w położeniu beta. Masę reakcyjną ciężbia się do temperatury 110–115 °C po czym wlewa się do 96%-owego kwasu siarkowego. Następnie w temperaturze 32–33 °C w ciągu 3 godzin wkrapla się 97 g 63%-owego kwasu azotowego i miesza jeszcze w tej temperaturze 2 godziny. Po zakończeniu procesu nitrowania otrzymuje się mieszaninę kwasów 1-nitronaftaleno-6,7 i 8-sulfonowych. Masę reakcyjną wlewa się do około 280 g wody, tak aby stężenie tych kwasów wynosiło 1,3 mola/l. Otrzymuje się roztwór, który neutralizuje się powoli 420 g 25%-owej wody amoniakalnej,

przestrzegając, aby temperatura roztworu nie przekroczyła 60°C. Roztwór miesza się dalej jeszcze w ciągu 6 godzin, aż temperatura opadnie do 40°C i odsącza wykrysztalizowany osad czystej soli amonowej kwasu 1-nitronaftaleno-6-sulfonowego. W przesączu pozostają sole amonowe kwasów 1-nitronaftaleno-7 i 8 sulfonowych. Izomer (1, 8) stanowi nieznaczne tylko zanieczyszczenie. Otrzymaną wyżej pastę soli amonowej kwasu 1-nitronaftaleno-6-sulfonowego wprowadza się porcjami do mieszaniny 35 g opilek żeliwnych, 6 g 96%-owego kwasu siarkowego i 300 g wody. Masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 90°C, przy czym następuje redukcja kwasu 1-nitronaftaleno-6-sulfonowego na kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy. Po upływie 5 godzin masę reakcyjną alkalizuje się 15 g sody, po czym odsącza się od szlamu porędkcyjnego, a przesącz zawierający sól sodową kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego zatęża się do stężenia 0,9 mola/l i na gorąco zadaje 20 g 96%-owego kwasu siarkowego w temperaturze 25°C odsącza się wytrącony czysty osad kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego. Otrzymuje się 44,6 g pasty zawierającej 80% czystego kwasu 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego.

Przesącz zawierający sole amonowe kwasów 1-nitronaftaleno-7 i 8-sulfonowych wprowadza się porcjami do mieszaniny 70 g opilek żeliwnych, 12 g 96%-owego kwasu siarkowego i 300 g wody. Masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 90°C utrzymując ją w ciągu 6 godzin, przy czym następuje redukcja kwasów 1-nitronaftaleno-7 i 8-sulfonowych na kwasy 1-nitronaftaleno-7 i 8-sulfonowe. Następnie masę reakcyjną zobojętnia się 40 g sody, po czym odsącza się od szlamu porędkcyjnego, a przesącz zawierający sole sodowe kwasów 1-aminonaftaleno-7 i 8-sulfonowych zatęża się do stężenia 0,9 mola/l i pozostawia do krystalizacji. Następnie odsącza się kryształy technicznej soli sodowej kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego zawierającej nieznaczne zanieczyszczenie solą sodową kwasu 1-aminonaftaleno-8-sulfonowego.

Kryształy technicznej soli sodowej kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego wprowadza się do około 500 g wody, tak aby stężenie tej soli wynosiło 0,4 mola/l. Następnie roztwór alkalizuje się 5 g sody, jeszcze raz odsącza od wytrąconego szlamu, a przesącz rozcieńcza wodą do stężenia 0,3 mola/l. Po podgrzaniu roz-

woru do temperatury 90°C wlewa się 5 g 96%-owego kwasu siarkowego. Wytrącony techniczny kwas 1-aminonaftaleno-8-sulfonowy odsącza się. Otrzymuje się 22,3 g pasty zawierającej 40% technicznego kwasu 1-aminonaftaleno-8-sulfonowego. Przesącz po oddzieleniu technicznego kwasu 1-aminonaftaleno-8-sulfonowego zatęża się do stężenia 0,7 mola/l i w temperaturze 90°C dodaje do niego 35 g 96%-owego kwasu siarkowego. W temperaturze 60°C odsącza się czysty kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy. Przesącz oziębia dalej do temperatury około 20°C i po ponownym przesączeniu otrzymuje się pastę technicznego kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego którą dołącza się do oczyszczenia do kryształów technicznej soli sodowej kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego. Otrzymuje się 107,4 g pasty zawierającej 50% czystego kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania czystych kwasów 1-aminonaftaleno-6-sulfonowego i 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego z mieszaniny kwasów 1-nitronaftaleno-6 7 i 8 sulfonowych powstających przy sulfonowaniu naftalenu w pozycji beta i następnie nitrowanie kwasem azotowym, znamienny tym, że mieszaninę kwasów 1-nitronaftaleno-6, 7 i 8-sulfonowych rozcieńcza się wodą do stężenia 0,9—1,5 mola/l i zobojętnia wodą amoniakalną, przy czym w temperaturze 30—50°C wytrąca się czysta sól amonowa kwasu 1-nitronaftaleno-6-sulfonowego, którą następnie redukuje się żelazem na kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy znaną metodą, alkalizuje roztwór sodą i po oddzieleniu szlamu zatęża do stężenia 0,7—0,9 mola/l, a w końcu za pomocą kwasu siarkowego wytrąca czysty kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy, zaś sole amonowe kwasów 1-nitronaftaleno-7 i 8-sulfonowych, znajdujące się w przesączu po oddzieleniu soli amonowej kwasu 1-nitronaftaleno-6-sulfonowego redukuje się żelazem na kwasy 1-aminonaftaleno-7 i 8-sulfonowe znaną metodą, alkalizuje roztwór sodą i po oddzieleniu szlamu zatęża do stężenia 0,7—0,9 mola/l, przy czym wykrysztalizowuje techniczna sól sodowa kwasu 1-aminonaftaleno-7-sulfonowego z niewielką domieszką soli sodowej kwasu 1-aminonaftaleno-8-sulfonowego, a wydzielone kryształy rozpuszcza się w wodzie do stężenia 0,3—

0,5 moli/l, dodaje sody oddziela od wytrąconych resztek szlamu, rozcieńcza wodą do stężenia 0,25–0,50 mola/l i wytrąca w temperaturze około 90°C kwasem siarkowym kwas 1-aminonaftaleno-8-sulfonowy, a przesącz zatęża do stężenia 0,6–0,9 mola/l, wytrąca kwa-

sem siarkowym i odsącza w temperaturze 20–60°C czysty kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy.

Zakłady Przemysłu Barwników
„Boruta“

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło
rzecznik patentowy