



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 196

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 10 83
(21) PV 7823-83

(51) Int. Cl.³

C 07 C 143/48

(40) Zveřejněno 19 11 84
(45) Vydáno 01 10 87

(75)
Autor vynálezu

PILZ JOSEF ing.,
BARTOŠ PAVEL ing.,
ČERMÁK JIŘÍ ing.CSc., PARDUBICE,
KUNČICKÝ JIŘÍ ing.CSc., CHOCEŇ,
ROMAN JAN ing.,
MAREŠ SLAVOMIL, PARDUBICE

(54)

Způsob odstraňování 2-naftolu jako nežádoucí nečistoty
v 2-naftol-1-sulfonové kyselině

Způsob odstraňování 2-naftolu z 2-naftol-1-sulfonové kyseliny popřípadě její soli tak, že se na vodný roztok surové 2-naftol-1-sulfonové kyseliny s obsahem 0,2 až 5 mol kyseliny sirové na 1 mol kyseliny působí formaldehydem za teploty 0 až 55 °C. Způsob získávání čisté 2-naftol-1-sulfonové kyseliny jako polotovaru pro přípravu 2-amino-1-naftalen-sulfonové kyseliny používané k výrobě organických barviv.

Vynález řeší způsob odstraňování 2-naftolu jako nežádoucí nečistoty v 2-naftol-1-sulfonové kyselině, popřípadě její sodné, draselné event. amonné soli, připravované sulfonací 2-naftolu kyselinou sírovou, a to srážením z vodných kyselých roztoků surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové formaldehydem nebo hexametylentetraminem a mechanickým oddělením vzniklé sraženiny, a zaměřuje se na technicky a ekonomicky výhodný postup, který je možno včlenit do výrobního procesu 2-naftol-1-sulfonové kyseliny před vlastní izolací této kyseliny v pevném stavu.

Kyselina 2-naftol-1-sulfonová je polotoverem pro přípravu kyseliny 2-amino-1-naftalensulfonové, t. zv. Tobiasovy kyseliny, která slouží k výrobě organických barviv. Jelikož Tobiasova kyselina se připravuje v průmyslovém měřítku z 2-naftol-1-sulfonové kyseliny Buchererovou reakcí, tj. aminací amoniakem za katalýzy siřičitanem amonným, vzniká z 2-naftolu touto reakcí také 2-naftylamin, ^{2-naftylamin} je podle současných poznatků prokázaným chemickým karcinogenem, tudíž je nutné z hygienického hlediska výroby Tobiasovy kyseliny odstraňovat 2-naftol z výchozí suroviny 2-naftol-1-sulfonové kyseliny.

Klasickým technicky využívaným postupem výroby 2-naftol-1-sulfonové kyseliny je sulfonace 2-naftolu 98 % kyselinou sírovou. Produkt sulfonace se zředí vodou a po vysolení se 2-naftol-1-sulfonová kyselina izoluje ve formě pasty filtrací. Z důvodů omezení tvorby nežádoucích izomerních naftolsulfonových a naftoldisulfonových kyselin se při tomto postupu pracuje s neúplnou konverzí výchozího 2-naftolu v sulfonaci, takže se v praxi získává jako produkt 2-naftol-1-sulfonová kyselina znečištěná 2-naftolem v množství okolo 2 % hm. na obsah kyseliny. Při dalším zpracování takto znečištěné kyseliny aminací se obdrží Tobiasova kyselina s obsahem okolo 2 % hm. 2-naftylami-

nu, zatím co přípustné množství je maximálně do 0,1 %.

Postup výroby 2-naftol-1-sulfonové kyseliny spočívající na sulfonaci 2-naftolu kyselinou chlorsírovou v organickém rozpouštědle poskytuje sice produkt, který již neobsahuje 2-naftol v takovém množství, jež by ovlivnilo kvalitu v dalším zpracování na Tobiasovu kyselinu, neboť volný 2-naftol zůstává po separaci kyseliny rozpuštěn v organickém rozpouštědle. Je však technologicky náročnější s vyšší spotřebou energií, což souvisí s použitím organického rozpouštědla ve výrobním procesu, neboť je např. nutná jeho regenerace destilací, dochází ke ztrátám a je spojena s bezpečnostními riziky.

Optimálním řešením je tedy způsob přípravy 2-naftol-1-sulfonové kyseliny klasickou sulfonací 2-naftolu kyselinou sírovou, který musí doplňovat levný a účinný rafinační postup odstraňující nezreagovaný 2-naftol. Toto řešení podle dosavadních známých postupů spočívá buďto podle čs. AO č. 224 678, v absorpci 2-naftolu z roztoků surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové, popřípadě z roztoku její soli na pevném loži aktivního uhlí, nebo podle čs. AO č. 227 526 ve vysrážení 2-naftolu z vodných roztoků surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové srážecími činidly obsahujícími metylolové skupiny vázané na dusík, jimiž jsou například kondenzační produkty formaldehydu se čpavkem, aminy nebo amidy, přičemž proces srážení se provádí při pH 3 až 6 a teplotě 60 až 90 °C, vzniklá sraženina se po ochlazení mechanicky oddělí. Tyto známé postupy mají řadu nevýhod. Postup absorpce na aktivní uhlí je značně nákladný tím, že se spotřebovává k dosažení potřebné účinnosti v rafinaci značného množství absorbentu, jehož regenerace je problematická, navíc dochází i k značným ztrátám na produktu. Srážecí postup dimethylolovými sloučeninami vyžaduje přípravu srážecího činidla před vlastním srážením, úpravu pH roztoku před srážením a též ohřev na vyšší teploty při srážení a opětné ochlazení při separaci vysrážené naftolové sloučeniny.

Podle vynálezu se 2-naftol odstraňuje z kyselých vodných roztoků surové kyseliny 2-naftol-1-sulfonové získaných z produktu sulfonace 2-naftolu kyselinou sírovou po naředění vodou,

a to působením formaldehydu jako srážecího činidla, čímž se 2-naftol převede v nerozpustnou sloučeninu, která se oddělí běžnými separačními postupy, např. filtrací, odstřeďováním, event. sedimentací, načež se získá roztok 2-naftol-1-sulfonové vyhovující kvality v obsahu 2-naftolu pro jeho další zpracování. K srážení je možné použít formaldehyd jako takový, s výhodou však ve formě vodného roztoku běžné technické kvality v množství 0,5 až 6 mol na 1 mol 2-naftolu. Pochod srážení lze uskutečnit v rozsahu teploty 0 až 55 °C, nejlépe za teploty 10 až 30 °C, ve vodném prostředí kyseliny sírové o koncentraci 0,2 až 5 mol/l. Vzhledem k deaktivujícímu vlivu sulfo skupiny a mírným pracovním podmínkám nereaguje samotná 2-naftol-1-sulfonová kyselina s formaldehydem při srážení 2-naftolu. Srážecí činidlo formaldehyd je možné nahradit hexametylentetraminem, neboť za podmínek kyselého prostředí při srážení dochází k jeho rozkladu na formaldehyd. Podrobnější popis provedení odstraňování 2-naftolu z vodných roztoků produktů sulfonace 2-naftolu 98 % kyselinou sírovou podle vynálezu se uvádí v následujících příkladech:

Příklad 1

Do 1000 g vodného roztoku produktu sulfonace 2-naftolu obsahujícího 13,6 % hm. 2-naftol-1-sulfonové kyseliny, 0,263 % hm. 2-naftolu, 22,5 % hm. kyseliny sírové a 0,27 % hm. izomerních naftolsulfonových kyselin se přidá 1,5 g 36,8 % vodného roztoku formaldehydu a za mírného míchání se ponechá při teplotě 20 °C působit po dobu 2 h. Vzniklá sraženina se odfiltruje. Filtrát, tj. rafinovaný roztok 2-naftol-1-sulfonové, obsahuje 0,018 % hm. 2-naftolu a je vhodný k dalšímu zpracování, např. k izolaci 2-naftol-1-sulfonové kyseliny v pevné formě vysolením. Tedy uvedeným postupem srážení se sníží obsah 2-naftolu o 93 % z původního množství.

Příklad 2

Provedení je shodné jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že doba srážení se prodlužuje na 3 h. Po odfiltrování sraženiny činí obsah 2-naftolu ve filtrátu 0,008 % hm., což představuje snížení obsahu 2-naftolu o 97 % z původního množství.

Příklad 3

Do 1252 g vodného roztoku produktu sulfonace 2-naftolu, obsahujícího 12,08 % hm. 2-naftol-1-sulfonové kyseliny, 0,306 % hm. 2-naftolu a 17,5 % hm. kyseliny sírové, se přidá 1,32 g vodného 36,9% roztoku formaldehydu a za teploty 24 °C a mírného míchání se nechá působit po dobu 100 min. a potom filtruje. Po filtraci se získá 15,16 g filtračního koláče vysražené naftolové sloučeniny šedé barvy, nelepivé, v dobře filtrovatelné formě, po zbavení kyselých látek promytím vodou a vysušení 4,17 g pevné práškovité látky. Filtrát je čirou téměř bez-barvou kapalinou obsahující 0,023 % hm. 2-naftolu.

Z filtrátu se izolovala 2-naftol-1-sulfonová kyselina vysolením následujícím postupem a s těmito výsledky. K filtrátu se přidalo celkem 478 g suspenze soli připravené smísením 264 g chloridu sodného s 214 g vody a po 20 h působení za mírného míchání a teploty okolo 25 °C se vyloučená kyselina 2-naftol-1-sulfonová, resp. její sodná sůl, odfiltrovala. Po filtraci se získalo 489 g filtračního koláče s obsahem 26,11 % hm. 2-naftol-1-sulfonové kyseliny a 0,06 % hm. 2-naftolu, tj. ve výtěžku 84,4 % 2-naftol-1-sulfonové kyseliny na její obsah ve výchozím vodném roztoku produktu sulfonace, a obsah 2-naftolu se snížil o 92,2 %.

Se stejným množstvím a složením vodného roztoku produktu sulfonace a za shodného postupu izolace vysolováním, avšak bez provedené operace stážení 2-naftolu, se po filtraci získalo 435 g filtračního koláče s obsahem 29,41 % hm. 2-naftol-1-sulfonové kyseliny a 0,78 % hm. 2-naftolu, tj. ve výtěžku 84,6 % 2-naftol-1-sulfonové kyseliny na její obsah ve výchozím roztoku produktu sulfonace, přičemž izolací došlo k snížení obsahu 2-naftolu pouze o 11 %.

Způsob odstraňování 2-naftolu podle vynálezu má řadu předností a výhod. Z nejvýznamějších je nepatrná spotřeba levného a snadno dostupného formaldehydu, jednoduchý způsob technického provedení, nízká energetická náročnost a malá pracnost, takže tento rafinační postup téměř neovlivní ekonomii výroby

2-naftol-1-sulfonové kyseliny. Ve srovnání s dosavadními známými postupy má ještě tyto přednosti. Srážecí operaci lze začlenit ve výrobním procesu 2-naftol-1-sulfonové kyseliny před vlastní izolací tohoto produktu, aniž by se musely upravovat teplotní a koncentrační parametry. Nevyžaduje přesné dávkování srážecího činidla na 2-naftol, neboť jeho eventuelní přebytek přechází do odpadních filtrátů při filtraci vysolené 2-naftol-1-sulfonové kyseliny a nezůstává v produktu. Pokud zůstane nezreagované srážecí činidlo v produktu, může při dalším zpracování aminací nepříznivě ovlivnit výtěžek Tobiasovy kyseliny.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

237 196

1. Způsob odstraňování 2-naftolu jako ^{podnět} nežádoucí nečistoty v 2-naftol-
-1-sulfonové kyselině, nebo její draselné, popřípadě amonné soli,
získávané postupem sulfonace 2-naftolu kyselinou sírovou, vyznačený
tím, že na vodný roztok surové 2-naftol-1-sulfonové kyseliny
s obsahem 0,2 až 5 mol kyseliny sírové na 1 se působí za teploty
0 až 55 °C formaldehydem nebo hexamethylenetetraminem v množství
0,1 až 6 mol na 1 mol 2-naftolu, čímž se 2-naftol převede v ne-
rozpuštěnou sloučeninu, která se mechanicky oddělí.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije
formaldehyd ve formě vodného roztoku technické čistoty.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že odstranění 2-naftolu se
provádí v procesu výroby 2-naftol-1-sulfonové kyseliny, a to
po naředění produktu sulfonace vodou před vysolením 2-naftol-
-1-sulfonové kyseliny a její izolací v pevném stavu.