

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205741

(II)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 143/62



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 28 02 79

(21) (PV 1331-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 02 05 84

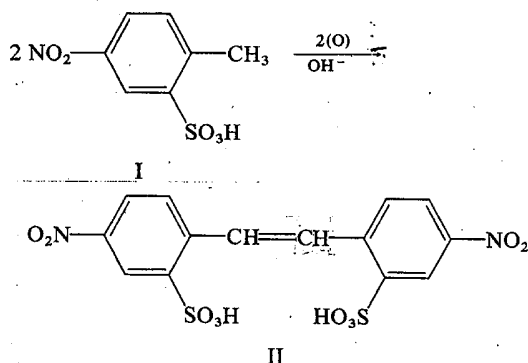
(75)
Autor vynálezu

KMONÍČKOVÁ SVĚTLA, ing., Bukovka,
ČERNÝ OTAKAR ing. CSc.,
ČERMÁK JIŘÍ, CSc., Pardubice,
SALAMON MILOSLAV, Řestoky a
BARLOG MILAN ing., Pardubice

(54) Způsob přípravy 4,4'-dinitrostilben- -2,2'-disulfokyseliny

Vynález se týká kontinuálního způsobu přípravy 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyseliny oxidativní kondenzací 4-nitrotoluen-2-sulfokyseliny chlornanem sodným.

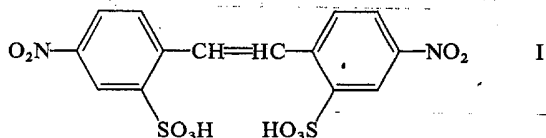
4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyselina je jedním z důležitých meziproduktů pro přípravu barviv a opticky zjasňovacích prostředků. Cesty k její průmyslové přípravě jsou všeobecně známy a spočívají v oxidativní kondenzaci dvou molekul 4-nitrotoluen-2-sulfokyseliny v alkalickém prostředí. Jako oxidačního činidla pro kondenzaci je možno použít vzdušného kyslíku v přítomnosti katalyzátoru, chlornanu sodného nebo chloru v alkalickém prostředí podle následujícího reakčního schématu:



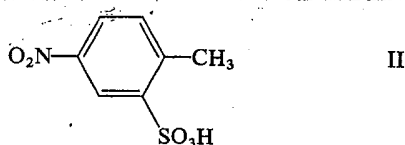
Dlouholetou výrobou byl ustálen náso-
dový postup výroby 4,4'-dinitrostilben-2,2'-
-disulfokyseliny vzorce II oxidací 4-nitro-
toluen-2-sulfokyseliny vzorce I chlornanem
sodným v silně alkalickém prostředí. Podle
tohoto způsobu se 4-nitrotoluen-2-sulfo-
kyselina vzorce I rozpustí ve vodě, zneutra-
lizuje roztokem hydroxidu sodného a po
vyhřátí na teplotu 80 °C zalkalizuje přídáv-
kem dalšího roztoku hydroxidu sodného
potřebného na oxidaci. Vlastní reakce se
provádí připouštěním chlornanu sodného
podle potenciometrické indikace, přičemž
teplota se pohybuje v rozmezí 78 až 90 °C.
Po ukončené reakci se reakční směs okyslí
kyselinou chlorovodíkovou nebo zředěnou
kyselinou sírovou a v chladícím systému se
podrobí krystalizaci, po které se vyloučené
krystaly 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyse-
liny vzorce II izolují filtrací bez promývání.
Uvedený způsob je výhodný pro produkci
do 1 000 t/r. Se vzrůstem poptávky po optic-
ky zjasňovacích prostředcích založených na
bázi diaminostilbendisulfokyseliny narůstá
výroba 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyseli-
ny vzorce II a výše uvedený postup se jeví

jako málo výhodný. Zvýšená produkce vyžaduje velké objemy i větší počet reakčních nádob a následkem toho i velké prostorové nároky. Rovněž se neúměrně zvýší zatížení obsluhujících pracovníků a vzroste i jejich počet.

Nyní byl nalezen způsob přípravy 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyseliny vzorce I



oxidací 4-nitrotoluen-2-sulfokyseliny vzorce II



chlornanem sodným, který podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že oxidační proces se provádí nepřetržitě ve dvou nebo několika reakčních stupních tak, že se roztok 4-nitrotoluen-2-sulfokyseliny vzorce II o koncentraci 5 až 40 % spolu s roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 10 až 45 % uvádějí souběžně konstantní nástřikovou rychlostí ve vzájemném molárním poměru sloučenina vzorce II : louhu sodnému = 1 : 2,5 až 5 do prvního reakčního stupně při teplotě 80 až 90 °C a chlornan sodný se do všech reakčních stupňů nástřikuje automaticky na základě elektrochemické indikace při 80–90 °C, proud produktu z posledního reakčního stupně se průběžně neutralizuje minerální kyselinou na pH 2 až 7, s výhodou 3,2, při teplotě 30–90 °C, podrobí kontinuální krystalizaci při teplotě 40 až 50 °C a získaná krystalická 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyselina vzorce I se izoluje kontinuální separací.

Postup podle vynálezu se provádí nepřetržitě v kaskádě průtočných míchaných reaktorů, přičemž roztoky surovin se přivádějí do prvního členu kaskády určitou zvolenou konstantní nástřikovou rychlostí. Nástřik oxidačního činidla je do všech členů řízen automaticky na základě elektrochemické indikace. Reakce je ukončena průběžnou neutralizací reakční směsi některou z minerálních kyselin a po ochlazení roztoku se vyloučená sloučenina vzorce I izoluje.

Podle předloženého vynálezu se při oxidaci sloučeniny vzorce II použije roztok této sloučeniny vzorce II o koncentraci 5 až 40 %, s výhodou 7 %, a roztok hydroxidu sodného o koncentraci 10 až 45 %, s výhodou 22,5 %, a uvádějí se souběžně konstantní nástřikovou rychlostí ve vzájemném molárním poměru sloučenina vzorce II : louhu sodnému = 1 : 2,5 až 5, s výhodou 1 : 4,5, do prvního členu kaskády při teplotě 80 až 90 °C. Optimální množství chlornanu sodného v roztoku se udržuje automaticky např. na základě změny potenciálu rekační směsi, který je měřen dvojicí elektrod platinová-kalomelová. Nástřik roztoku chlornanu je prováděn do všech členů kaskády, s výhodou tří, kde je rovněž udržována teplota v rozmezí 80 až 90 °C. Výstupní proud z posledního členu kaskády je průběžně neutralizován zředěnou kyselinou sírovou nebo koncentrovanou chlorovodíkovou na pH 2 až 7, s výhodou 3,2, při teplotě 30 až 95 °C, s výhodou 60 °C, a pak podroben kontinuální krystalizaci při teplotě 40 až 50 °C, s výhodou 15 °C. Krystalický produkt sloučeniny vzorce I je izolován kontinuální separací.

Postup podle vynálezu poskytuje sloučenina vzorce I v dobré a konstantní kvalitě pro další zpracování.

Výhodou tohoto způsobu je dosažení stability reakčních podmínek, jako teploty a koncentrace reagujících komponent během procesu oxidace, jehož výsledkem je produkt dobré a stabilní kvality. Z hlediska prostorového uspořádání je výhodný malý objem reakčních aparátů, přičemž se dosahuje trojnásobného zvýšení specifického výkonu reaktoru proti vsádkové výrobě. Vzhledem k automatizaci celého procesu se sníží počet obsluhujících pracovníků na polovinu. Uvedený způsob je zvláště výhodný pro produkci sloučeniny vzorce I v množství nad 1 000 t/r.

Způsob kontinuální oxidace 4-nitrotoluen-2-sulfokyseliny je popsán v následujícím příkladě, který je uveden tak, aniž by vymezoval nebo omezoval reakční podmínky. Není-li uvedeno jinak, rozumějí se ve všech případech díly objemové, teplota je uvedena ve °C.

Příklad

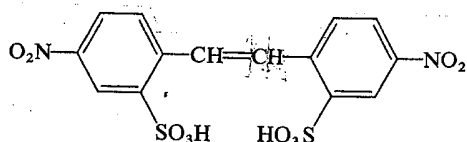
Do prvního členu třístupňové kaskády průtočných míchaných reaktorů se uvádí

současně dva proudy s nástřikovou rychlostí 7,44 d/min 7% roztoku 4-nitrotoluen-2-sulfokyseliny a 1,27 d/min 22,5% roztoku hydroxidu sodného. Nástřik roztoku chlornanu sodného s obsahem aktivního chloru 150 g/l do 3 členů kaskády je řízen údaji měřicího a regulačního systému nastaveného na hodnotu redox-potenciálu odpovídajícího koncentraci chlornanu v roztoku $1-6 \cdot 10^{-3}$ mol/l a činí ca 1,42 d/min. Teplota reakční směsi v jednotlivých členech je 82, 87 a 89 °C, pracovní objem reaktoru 810 d. Výstupní

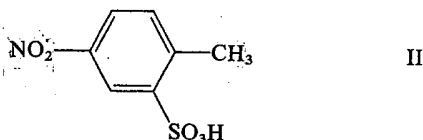
proud ze třetího členu kaskády je veden do neutralizátoru, kde probíhá průběžná neutralizace při 62 °C koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, jejíž nástřiková rychlost je ca 0,71 d/min. Odtud je proud reakční směsi veden do chladicího systému s vodním a solankovým chladicím médiem, jehož průchodem se ochladí na 10 °C. Suspenze se kontinuálně filtruje bez promývání. Za jednu minutu se vyizoluje 0,7–0,75 d. hmotných ca 55% pasty 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyseliny, tj. 0,412 d. hmotových 100 % látky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyseliny vzorce I



oxidací 4-nitrotoluen-2-sulfokyseliny vzorce II



chlornanem sodným vyznačený tím, že oxidační proces se provádí nepřetržitě ve dvou nebo v několika reakčních stupních tak,

že se 5 až 40% roztok 4-nitrotoluen-2-sulfokyseliny vzorce II spolu s 10 až 45% roztokem hydroxidu sodného uvádějí souběžně konstantní nástřikovou rychlostí ve vzájemném molárním poměru sloučenina vzorce II: louhu sodnému 1:2,5 až 5 do prvního reakčního stupně při teplotě 80 až 90 °C a chlornan sodný se do všech reakčních stupňů nástřikuje automaticky na základě elektrochemické indikace při 80 až 90 °C, proud produktu z posledního reakčního stupně se průběžně neutralizuje minerální kyselinou na pH 2 až 7, s výhodou 3,2, při teplotě 30 až 50 °C, podrobí se kontinuální krystalizaci při teplotě 40 až 5 °C a získaná krystalická 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfokyselina vzorce I se izoluje kontinuální separací.