

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 64173

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono 07.VIII.1967 (P 129 090)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.X.1971

Kl. 12 o, 23/01

MPK C 07 c, 143/38

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Lerke, Wiesław Żychowicz

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz
(Polska)Sposób otrzymywania kwasu 4,4'-dwunitrostilbeno-2,2'-
-dwusulfonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu 4,4'-dwunitrostilbeno-2,2'-dwusulfonowego przez utlenianie soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego w środowisku wodorotlenku sodu metodą pianową za pomocą gazu zawierającego tlen w obecności katalizatora i środka powierzchniowo-czynnego.

Znane sposoby otrzymywania kwasu 4,4'-dwunitrostilbeno-2,2'-dwusulfonowego polegają na utlenianiu soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego w roztworze zasadowym metodą barbotażową, lub w pompach wodnopierścieniowych za pomocą powietrza, lub za pomocą podchlorynu sodu wobec znanych katalizatorów.

Dalszym udoskonaleniem dotychczasowych sposobów jest metoda pianowa opracowana przez B. W. Passeta, która pozwala na pewne skrócenie czasu utleniania soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego. Wydajności procesu uzyskiwane przy skróconym czasie reakcji nie przekraczały 50%.

Wadą sposobów prowadzenia procesu utleniania z wykorzystaniem barbotażowej metody kontaktu między cieczą a gazem utleniającym jest długi czas reakcji spowodowany niedostatecznym kontaktem między reagującymi fazami.

Inną wadą tych sposobów jest stosowanie niskich stężeń reagentów, których przekroczenie powoduje niedostateczny kontakt roztworu z gazem utleniającym w wyniku czego tworzą się produkty ubocz-

2

ne typu barwników stilbenowych, obniżające jakość produktu.

Wadą metody pianowej podanej przez B. W. Passeta są duże straty energetyczne spowodowane stosowaniem otwartego obiegu powietrza w aparacie pianowym oraz konieczność ciągłego uzupełniania ubytków wody z roztworu reagentów co utrudnia jej prowadzenie.

Wad tych pozbawiony jest sposób według wynalazku, którego istotną cechą jest prowadzenie procesu utleniania roztworu soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego w środowisku wodorotlenku sodu metodą pianową za pomocą gazu zawierającego tlen znajdującego się w obiegu zamkniętym, w obecności katalizatora i środka powierzchniowo-czynnego. Zastosowanie pianowego sposobu kontaktu między roztworem utlenianym soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego a gazem utleniającym pozwala na zwiększenie stężenia wodorotlenku sodu do 3,1–10%, oraz na znaczne skrócenie czasu prowadzenia tego procesu, wraz z jednoczesnym wzrostem wydajności z 62% do 85% produktu reakcji.

Zastosowanie zwiększonego stężenia wodorotlenku sodu przy dotychczas znanych sposobach prowadzenia procesu jest niemożliwe, ponieważ w tych warunkach tworzą się produkty uboczne uniemożliwiające stosowanie produktu do otrzymywania wybielaczy optycznych i barwników.

Porównanie podstawowych parametrów procesu

przy powszechnie stosowanej metodzie barbotażowej utleniania soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego w stosunku do laboratoryjnej metody pianowej opracowanej przez B. W. Passeta, oraz w stosunku do wynalazku charakteryzuje poniższe zestawienie:

Parametr procesu	metoda barbotażowa	metoda pianowa według Passeta	sposób według wynalazku
1. Stężenie wyjściowe kwasu p-nitrotoluenosulfonowego	5,3%—5,5%	5,5%	5,5—7,0%
2. Stężenie wodorotlenku sodu w mieszaninie reagentów	1,8—2,7%	3,0%	3,1—10,0%
3. Temperatura początkowa mieszaniny reakcyjnej	40—58°C	60°C	58—60°C
4. Szybkość podgrzewania roztworu reakcyjnego	1,0—2,0°C/godz.	—	—
5. Temperatura procesu utleniania	60—62°C	65—70°C	58—62°C
6. Czas dozowania wodorotlenku sodu	1,0—4,0 godz.	—	—
7. Czas utleniania	około 24 godz.	7—10 godz.	4 godz.
8. Wydajność procesu	60—62%	47—50%	80—85%

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość znacznego skrócenia czasu reakcji, obniżenie strat energetycznych, oraz utrzymywanie stałych stężeń reagentów w czasie prowadzenia procesu, co umożliwia uzyskanie produktu o wysokiej jakości z dużą wydajnością procesu.

Sposób według wynalazku prowadzi się w urządzeniu przedstawionym na rysunku.

Sposób polega na tym, że w kadziach (1) lub (2) przygotowuje się roztwór soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego z dodatkiem katalizatora i środka powierzchniowo-czynnego. W kadzi (5) przygotowuje się roztwór wodorotlenku sodu. Powyższe roztwory za pomocą urządzeń dozujących (3), (6) wprowadza się stopniowo do mieszalnika (4) utrzymując temperaturę około 60°C. Temperatura ta jest regulowana za pomocą urządzenia (16). Następnie po intensywnym wymieszaniu roztwór ten wprowadza się na górną półkę kolumny pianowej (7). Czas zetknięcia się obydwu reagentów w mieszalniku winien być jak najkrótszy. W przeciwnym kierunku wprowadza się pod siatkę półki kolumny pianowej czteropółkowej gaz zawierający tlen w ilości 20—50% wagowych. Na półkach kolumny utrzymuje się temperaturę 60—64°C±3°C za pomocą urządzenia termoregulacyjnego (15), poprzez regulację temperatury doprowadzanego gazu. Gaz utleniający za pomocą sprężarki (8), poprzez wymiennik ciepła (11), rotametr (12) recyrkuje w układzie pod ciśnieniem kontrolowanym przez manometr (14).

Ubytek tlenu w powyższym gazie kontroluje i uzupełnia się za pomocą urządzenia analizującego i regulującego (9) z butli z gazem sprężonym. Nadmiar lub całkowitą wymianę gazu utleniającego można dokonać poprzez zawór (10). Szybkość dopływu reagentów reguluje się w ten sposób, aby ich czas przebywania w kolumnie pianowej wynosił 3—5 godzin. Roztwór reagentów po 3—5 godzinach przebywania w kolumnie wpływa do zbiornika przelewowego (13), stąd kierowany jest do wydzielania kwasu 4,4'-dwunitro-*stilbeno-2,2'*-dwusulfonowego. Wydajność procesu utleniania wynosi 60—85% w zależności od stosowanego układu stężeń reagentów. Zastosowanie metody pianowej do utleniania soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego z zamkniętym obiegiem gazu utleniającego pozwala na znaczne zwiększenie intensyfikacji zachodzących procesów wymiany masy w układzie gaz-ciecz oraz zmniejszenie strat energetycznych w toku procesu. W wyniku czego uzyskuje się wzrost do 62—85% wydajności procesu poprzez zastosowanie wyższych stężeń 3,1—10,0% wodorotlenku sodu w stosunku do stężeń najczęściej stosowanych. Czas utleniania jest zależny od stosowanego układu stężeń reagentów, a przede wszystkim od stężenia wodorotlenku sodu.

Przykład I. Do roztworu zawierającego 7,0 kg węglanu sodu i 295 litrów wody w kadzi (1) podgrzanego do temperatury 65—70°C przy ciągłym mieszanii stopniowo wprowadza się 21,72 kg kwasu p-nitrotoluenosulfonowego, dodaje się 1,0 kg $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i niewielką ilość preteponu G. W międzyczasie przygotowuje się w kadzi (5) roztwór 50 litrów wodorotlenku sodu zawierający 23,65 kg NaOH. Następnie przez urządzenie dozujące (3) i (6) podaje się roztwór soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego, roztwór wodorotlenku sodu do podgrzewanego mieszalnika (4), w którym temperatura reagentów powinna dochodzić do około 60°C i przy możliwie jak najkrótszym czasie zetknięcia reagentów w mieszalniku. Podgrzaną mieszaninę reagentów dozuje się na górną półkę czteropółkowej kolumny pianowej (7) przepuszczając w przeciwnym kierunku podgrzany gaz zawierający tlen. Temperaturę w kolumnie pianowej utrzymuje się w granicach 60—62°C za pomocą urządzenia termoregulacyjnego (15). Po czasie 5 godzin przebywania reagentów w kolumnie pianowej roztwór ze zbiornika przelewowego (13) kieruje się do wykwaszania dodając 30% kwas solny lub inny kwas do reakcji kwaśnej wobec Czerwieni Kongo. Do powyższego roztworu dodaje się około 10% chlorku sodu w stosunku do objętości roztworu. Po wysoleniu produkt filtruje się. Wydajność procesu utleniania wynosi około 70%.

Przykład II. Roztwór soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfonowego przygotowanego w kadzi (1), jak w przykładzie I i podgrzanego do temperatury 65—70°C, wprowadza się stopniowo przy intensywnym mieszanii do mieszalnika (4), do którego również doprowadza się roztwór NaOH w ilości 50 litrów zawierający 31,5 kg NaOH. W mieszalniku podgrzewa się całość do temperatury około 55—60°C i kieruje na górną półkę kolumny pianowej (7), przepuszczając w przeciwnym

-prądzie gaz zawierający około 23% wagowych tlenu i utrzymuje się w kolumnie temperaturę 60—61°C. Po czasie przebywania roztworu w kolumnie wynoszącym około 4 godzin uzyskuje się wydajność procesu utleniania 85%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu 4,4'-dwunitro-
stilbeno-2,2'-dwusulfonowego, przez utlenianie roz-
tworu soli sodowej kwasu p-nitrotoluenosulfono-
wego w środowisku wodorotlenku sodu metodą

pianową za pomocą gazu zawierającego tlen w obecności katalizatora i środka powierzchniowo-
czynnego **znamienny tym**, że proces utleniania
prowadzi się w zamkniętym obiegu gazu zawiera-
jącego tlen, w środowisku 3,1—10,0% wagowych
wodorotlenku sodu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
utlenia się sól sodową kwasu p-nitrotoluenosulfo-
nowego o stężeniu 4,0—8,0% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
utlenia się gazem zawierającym 20,0—50,0% wa-
gowych tlenu.

