



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217523

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 143/24

(22) Přihlášeno 26 03 81
(21) (PV 2218-81)

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)

Autor vynálezu

KROUPA JAN RNDr., VRANÁ VĚRA, PARDUBICE

(54) Způsob dělení aromatických sulfokyselin

Aromatické sulfokyseliny, které jsou významnými polotovary především při výrobě organických barviv, se vyrábějí sulfonací aromatických uhlovodíků.

Vynález se týká dělení získaných sulfokyselin, které obsahují nestejný počet sulfoskupin, kapalinovou extrakcí za použití vysokomolekulárních aminů či jejich solí s kyselinami ve vhodném organickém rozpouštědle.

Vynález se týká dělení aromatických sulfokyselin, obsahujících nestejně množství sulfoskupin, kapalinovou extrakcí.

Aromatické sulfokyseliny jsou významnými polotovary, především pak při výrobě organických barviv. Výroba většiny sulfokyselin spočívá v sulfonaci aromatických uhlovodíků vhodným sulfonačním činidlem a následné separaci produktů reakční směsi. Reakční směs ve většině případů obsahuje kromě nezreagovaného sulfonačního činidla izomerní sulfokyseliny i sulfokyseliny s větším či menším počtem sulfoskupin než žádaný produkt. Dělení těchto reakčních směsí se nejčastěji provádí vysolováním, při kterém se využívá nízké rozpustnosti sodných solí sulfokyselin, které vypadávají z roztoku, zatímco síran vápenatý zůstává v roztoku.

Rozpustnost sodných solí různých izomerních sulfokyselin je v některých případech značně odlišná, čehož se využívá při frakčním vysolování, při kterém lze získat sulfokyseliny ve vysokém stupni čistoty. V některých případech se k dělení využívá různé rozpustnosti sodných a draselných solí sulfokyselin, např. při dělení tzv. R- a G- kyseliny.

Jiným postupem, tzv. vápněním, se ze sulfonační směsi nejprve odstraní kyselina sírová ve formě málo rozpustného síranu vápenatého a pak se dělí vápenaté soli sulfokyselin např. vysolováním.

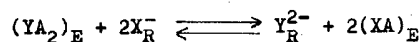
Značnou nevýhodou těchto postupů je jejich nízký výtěžek. Vlivem nedokonalosti těchto postupů dochází ke značnému úniku sulfokyselin či jejich solí do odpadních vod. Z dostupných údajů lze určit, že ztráty základních surovin (naftalenu, antrachinonu a jejich derivátů) dosahují v průměru více než 50 %. Nedokonalost izolačních postupů způsobuje tedy značné ekonomické ztráty, kromě toho je produkováno velké množství anorganických odpadů. Výskyt sulfokyselin a jejich solí v odpadních vodách je krajně nežádoucí, neboť tyto látky jsou velmi obtížně biologicky degradovatelné a mnohdy toxické či podezřelé z kancerogenních účinků.

V patentu USA 3 179 703 je popsáno dělení rozpustných aromatických sulfokyselin (kyseliny 2-naftol-6-sulfonové, kyseliny toluen-4-sulfonové) a kyseliny sírové kapalinovou extrakcí za použití terciárních výšemolekulárních aminů rozpustných ve vhodném rozpouštědle. Aromatická sulfokyselina přechází ve formě soli aminu do extraktu, kyselina sírová zůstává z velké části v rafinátu. Volnou sulfokyselinu lze získat z rafinátu reextrakcí do vodného roztoku hydroxidu.

Nyní byl nalezen způsob dělení aromatických sulfokyselin s různým počtem sulfokyselin či jejich solí, založený na principu kapalinové extrakce, který podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se vodný roztok směsi sulfokyselin podrobí extrakci za použití aminů a molekulové hmotnosti vyšší než 100 či jejich solí s kyselinami, rozpustných v organickém rozpouštědle, s výhodou v chlorbenzenu.

Vynález je výsledkem výzkumného zjištění, že kapalinové extrakce lze užít nejenom k dělení sulfokyselin a kyseliny sírové, ale též s výhodou pro dělení sulfokyselin obsahujících nestejný počet sulfoskupin, především pak mono- a disulfokyselin. Pro tyto účely lze užít jako extrakčního činidla též výšemolekulárních aminů rozpustných v organickém rozpouštědle, popřípadě solí těchto aminů (např. hydrochloridu tri-n-oktylaminu), jsou-li zpracovávány nikoliv volné kyseliny, ale jejich soli. V extraktu obsažené soli aminů lze získat do vodného roztoku ve formě sodné soli reextrakcí do vodného roztoku hydroxidu sodného nebo působením jiného alkalického činidla. Hlavní výhodou tohoto postupu oproti dosud užívaným způsobům separace (vysolování, vápnění) je omezení ztrát produktu i tvorby odpadních látek na minimum.

Účinnost extrakčního dělení je vyjádřena hodnotou separačního faktoru, který lze v prvním přiblížení ztotožnit s rovnovážnou konstantou K výměnné reakce popsané pro systém jednosytná-dvojsytná kyselina rovnici



kde

Y^{2-} značí anion dvojsytné kyseliny,

X^- značí anion jednosytné kyseliny,

YA_2 značí sůl aminu s dvojsytnou aromatickou sulfokyselinou,

XA značí sůl aminu s jednosytnou aromatickou sulfokyselinou,

index "R" je vztažen k rafinátu, "E" k extraktu.

Rovnovážná konstanta je pak popsána vztahem

$$K = \frac{\left[Y_R^{2-} \right] \left[(XA)_E \right]^2}{\left[(YA_2)_E \right] \left[X_R^- \right]^2},$$

kde výrazy v závorkách značí koncentrace jednotlivých látek.

Hodnota separačního faktoru K úzce souvisí s počtem rovnovážných stupňů nutných k rozdělení dané směsi. Je-li hodnota K větší než 10, lze většinou dosáhnout požadovaného stupně dělení na zařízení s nízkým počtem pater.

Způsob dělení sulfokyselin kapalinovou extrakcí je ilustrován na následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

50 ml vodného roztoku kyseliny 9,10-antrachinon-2,6-disulfonové (ADSK) a 9,10-antrachinon-2-sulfonové (ASK) obsahující ADSK i ASK ve shodné koncentraci 0,034 mol/l bylo třepáno 5 min ve 100 ml děliči s 50 ml tri-n-oktylaminu (TOA) v chlorbenzenu o koncentraci 0,05 mol/l. Po oddělení fází bylo analýzou zjištěno, že rafinát obsahuje ADSK o koncentraci 0,025 5 mol/l a pouze stopy ASK, extrakt sůl ASK s TOA o koncentraci 0,034 0 mol/l, sůl ADSK s TOA o koncentraci 0,008 5 mol/l.

P ř í k l a d 2

Vodný roztok obsahující ASK o koncentraci 0,044 7 mol/l a ADSK o koncentraci 0,028 6 mol/l byl podroben extrakci za podmínek uvedených v příkladu 1. Analýzou rafinátu bylo zjištěno, že obsahuje ASK o koncentraci 0,002 3 mol/l a ADSK o koncentraci 0,026 5 mol/l. Extrakt obsahoval sůl ASK s TOA o koncentraci 0,042 4 mol/l, sůl ADSK s TOA o koncentraci 0,002 1 mol/l. Separační faktor K vypočtený z těchto údajů je roven 4 300.

P ř í k l a d 3

Vodný roztok obsahující benzensulfonovou kyselinu (BSK) o koncentraci 0,018 6 mol/l a benzen-1,3-disulfonovou kyselinu (BDSK) o koncentraci 0,036 0 mol/l byl podroben extrakci za podmínek uvedených v příkladu 1. Analýzou rafinátu bylo zjištěno, že obsahuje BSK o koncentraci 0,002 6 mol/l, BDSK o koncentraci 0,021 2 mol/l. Extrakt obsahoval sůl BSK s TOA o koncentraci 0,016 0 mol/l, sůl BDSK s TOA o koncentraci 0,014 8 mol/l. Separační faktor K vypočtený z těchto hodnot je roven 54.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob dělení aromatických sulfokyselin s různým počtem sulfo skupin či jejich solí, založený na principu kapalinové extrakce, vyznačený tím, že se vodný roztok směsi sulfokyselin podrobí extrakci za použití aminů o molekulové hmotnosti vyšší než 100 či jejich solí s kyselinami, rozpuštěných v organickém rozpouštědle, s výhodou v chlorbenzenu.