

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242003
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 97/24
C 09 B 1/20

(22) Přihlášeno 11 11 82
(21) (PV 8022-82)

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

KROUPA JAN RNDr.; KRULIŠ JAN ing.; VRANÁ VĚRA, PARDUBICE;
ZEMANOVÁ DANA, BOREK; ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE;
ALBÍN MILAN ing.; URBÍK JOSEF; LAŠÁK KAREL, ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob výroby 2-amino- a 2,6-diaminoantrachinonu

1

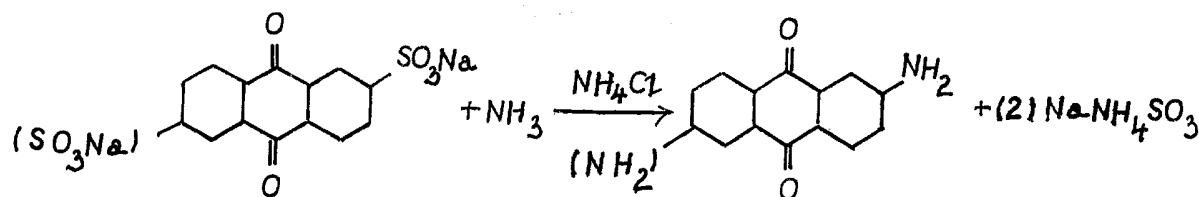
2

Způsob výroby 2-amino- a 2,6-diaminoantrachinonu amonolýzou příslušných solí antrachinonsulfokyselin tak, že se filtráty po separaci produktu oxidují oxidačními činidly, výhodně peroxidem vodíku nebo kyslíkem, a po zahuštění a případné kleraci se vracejí zpět do procesu. Příprava hodnotného meziprojektu pro výrobu organických barviv s možností jednoduché a účinné recykláže arzenových sloučenin zpět do procesu.

Vynález se týká způsobu výroby 2-amino- a 2,6-diaminoantrachinonu amonolýzou příslušných solí antrachinonsulfokyselin.

Jednou z metod průmyslové výroby 2-a-

mino- a 2,6-diaminoantrachinonu je amonolýza příslušných solí antrachinonsulfokyselin vodným roztokem amoniaku za zvýšené teploty a tlaku, probíhající podle rovnice



Při reakci vznikající siřičitanový anion je vůči výchozí surovině i vznikajícímu produktu značně reaktivní a jeho působením vznikají v reakční směsi nežádoucí vedlejší látky, což vede ke snižování čistoty i výtěžku vyráběných produktů. Siřičitanový anion je nutno proto z reakčního produktu odstraňovat, nejčastěji jeho oxidací na anion síranový. Jako oxidačních činidel lze k tomuto účelu užít řady anorganických činidel, například dusičnanů, dvojchromanů, chlorečnanů, oxidu manganického nebo některých organických látek, například nitrobenzenu nebo 3-nitrobenzensulfonanu sodného. Daleko nejlepších výsledků je však dosahováno, použije-li se k eliminaci nepříznivých účinků siřičitanového iontu sloučenin pětimocného arzenu, například hydrogenarzeničnanu sodného, které se při reakci se siřičitanovým iontem redukují na sloučeniny arzenu trojmocného. Po proběhnutí amonolýzy se vzniklý málo rozpustný 2-amino- nebo 2,6-diaminoantrachinonu vyizoluje z reakční směsi filtrací, přičemž sloučeniny trojmocného arzenu přecházejí spolu s chloridem amonným a dalšími látkami do filtrátu. Vzhledem k vysoké toxicitě arzenových sloučenin není možno tyto filtráty vypouštět do odpadních vod, ale je nutné je nejprve zbavit toxických látek, což se nejčastěji děje vysrážením arzenových sloučenin ve formě málo rozpustných látek, například arzeničnanu vápenatého, vzniklá suspenze je pak nejčastěji přímo vyvážena na skládku. Tento postup je však značně nevýhodný, a to jak z důvodů ekologických, neboť vznikají značná množství toxických arzenových odpadů, tak i z důvodů ekonomických, neboť takto dochází k nevratným ztrátám drahých arzenových sloučenin.

Z těchto důvodů byla zkoumána možnost recykláže arzenových sloučenin zpět do amonolýzy. Jednou z možností je použití kyseliny arzeničné vzniklé rozkladem arzeničnanu vápenatého kyselinou sírovou. Tento zdánlivě jednoduchý způsob má řadu nevýhod — k rozkladu arzeničnanu vápenatého je nutno užívat nadbytku kyseliny sírové, tzn. po odfiltrování málo rozpustného síranu vápenatého vzniklá směs kyseliny sírové a arzeničné, ze které je vel-

mi obtížné kyselinu arzeničnou kvantitativně izolovat. Další nevýhodou tohoto postupu je vznik síranu vápenatého znečištěného arzenovými sloučeninami.

Jiný způsob regenerace arzeničnanu sodného je postup založený na oxidaci filtrátů po izolaci mono-, resp. diaminoantrachinonů, převedení solí v něm obsažených na katexové koloně na volné kyseliny a izolaci kyseliny arzeničné z takto upravených filtrátů kapalinovou extrakcí. Nevýhodou tohoto postupu je však nutnost použití nákladných zařízení (katexová kolona, extrakční kolony), nutnost použití kapalných iontoměníčů jako extrakčních činidel, dále pak skutečnost, že ve filtrátech obsažený chlorid amonný, dále využitelný v další amonolýze, přichází nazmar.

Výzkumem nyní bylo zjištěno, že nevýhody předchozích způsobů lze odstranit prováděním výroby 2-amino-, resp. 2,6-diaminoantrachinonu podle vynálezu založeného na přímém recyklování zoxidovaných filtrátů po izolaci 2-amino-, resp. 2,6-diaminoantrachinonu. S překvapením bylo totiž zjištěno, že látky přítomné v těchto zoxidovaných filtrátech spolu s arzeničnanovými sloučeninami, tj. především síran sodný, antrachinon-2-sulfonan sodný, 2-aminoantrachinon a jeho převážně sulfonované deriváty, resp. antrachinon-2,6-disulfonan sodný, 2-amino-6-antrachinonsulfonan sodný, 2,6-diaminoantrachinon a jeho převážně sulfonované deriváty, nepůsobí negativně na průběh amonolýzy, stejně tak jako chlorid amonný, který je tímto postupem též vrácen zpět do amonolýzy. Použitím zoxidovaných filtrátů po izolaci 2-amino- resp. 2,6-diaminoantrachinonu jako násady do amonolýzy místo nasazování čistého hydrogenarzeničnanu sodného a chloridu amonného lze vyrábět 2-amino- a 2,6-diaminoantrachinon v dokonce vyšších výtěžcích a srovnatelných čistotách jako při použití nově nasazovaného hydrogenarzeničnanu sodného a chloridu amonného, přičemž oproti dosud používanému postupu dochází ke značným úsporám arzeničnanu sodného a chloridu amonného.

Při navrhovaném postupu se filtráty vzniklé po izolaci 2-amino- resp. 2,6-diami-

noantrachinonu podrobí oxidační reakci s vhodným oxidačním činidlem, například peroxidem vodíku nebo vzduchem za katalytického působení kationtu těžkých kovů, čímž dojde k převedení arzenitých sloučenin na arzeničné. Takto upravené filtráty, případně po zahuštění a kleraci, se nasazuje místo čistého arzeničnanu sodného a chloridu amonného do amonolýzy v následujícím stupni.

Tento výrobní postup je možno ilustrovat na následujících příkladech.

Příklad 1

Do autoklávu se nasadí 81,1 g antrachinon-2-sulfonanu sodného, 40,6 g hydrogenarzeničnanu sodného, 36,1 g chloridu amonného a 230 ml 26% vodného roztoku amoniaku, vyhřeje na teplotu 195 °C a při této teplotě a tlaku 4,0 MPa ponechá za stálého míchání po dobu 14 hodin reagovat. Vzniklý 2-aminoantrachinon se oddělí filtrací. Výtěžek 2-aminoantrachinonu je 84 %, jeho čistota 97 %.

Příklad 2

Filtráty z předchozího příkladu s obsahem 80 g arzenitanu sodného v 1 litru se podrobí reakci s 35 ml 30% peroxidu vodíku při teplotě 85 °C po dobu 3 hodin. Po ukončení oxidace se roztok odpaří na objem 150 ml. Získaný roztok se nasadí spolu s 81,1 g antrachinon-2-sulfonanu sodného a 230 ml 26% vodného roztoku amoniaku do autoklávu a ponechá po dobu 14 hodin reagovat při 200 °C za tlaku 3,5 MPa. Výtěžek 2-aminoantrachinonu je 86 %, jeho čistota 97 %.

Příklad 3

Filtráty z příkladu 1 se podrobí oxidační reakci s 35 ml 30% peroxidu vodíku při teplotě 85 °C po dobu 3 hodin. Po ukončení oxidace se roztok odpaří na objem 290 ml. Získaný roztok se nasadí spolu s 81,1 g antrachinon-2-sulfonanu sodného a 51 g kapalného amoniaku a ponechá po dobu 14 hodin reagovat při 200 °C za tlaku 4,0 MPa. Výtěžek 2-aminoantrachinonu je 86,5 %, jeho čistota 97,1 %.

Příklad 4

Do autoklávu se nasadí 47,7 g antrachinon-2,6-disulfonanu sodného, 37 g hydrogenarzeničnanu sodného, 26,5 g chloridu amonného a 210 ml 26% roztoku amoniaku ve vodě. Autokláv se vyhřeje na 210 °C a ponechá při této teplotě a tlaku 4,5 MPa po dobu 12 hodin reagovat. Vzniklý 2,6-diaminoantrachinon se izoluje filtrací. Výtěžek 2,6-diaminoantrachinonu činí 63 %, čistota 93,5 %.

Příklad 5

Filtráty z příkladu 4, obsahující v 1 litru 105 g arzenitanu sodného, se po dobu 10 hodin oxidují vzdušným kyslíkem za přídatku 3 g síranu měďnatého při teplotě 80 stupňů Celsia. Zoxidované filtráty se zklerrují se 7 g křemeliny, zahustí na objem 260 mililitrů a nasadí spolu s 47,4 g antrachinon-2,6-disulfonanu sodného a 50 g kapalného čpavku. Směs se nechá po dobu 12 hodin za teploty 210 °C a tlaku 4,5 MPa reagovat. Vzniklý 2,6-diaminoantrachinon se izoluje filtrací. Výtěžek 2,6-diaminoantrachinonu činí 63 %, čistota 94,5 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 2-amino- a 2,6-diaminoantrachinonu amonolýzou příslušných solí antrachinonsulfokyselin, vyznačený tím, že se filtráty po separaci produktu oxidují oxi-

dačními činidly, výhodně peroxidem vodíku nebo kyslíkem a po zahuštění a případné kleraci se vracejí zpět do procesu.