



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 678

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 20 10 81

(21) PV 7672-81

(51) Int. Cl.<sup>1</sup> C 07 C 143/30

(40) Zveřejněno 27 05 83

(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu

ČERNÝ OTAKAR ing. CSc., PARDUBICE

HÁJEK JOSEF, PARDUBICE

STAŠEK EMANUEL dipl. technik, PARDUBICE

(54) Způsob čištění technické 2-naftol-1-sulfonové kyseliny

Vynález se týká způsobu čištění technické 2-naftol-1-sulfonové kyseliny.

Kyselina 2-naftol-1-sulfonová se vyrábí sulfonací 2-naftolu při nízké teplotě. Jako sulfonačního činidla se používá koncentrované kyseliny sírové, nebo kyseliny chlorsulfonové, přičemž se v posledním případě pracuje v prostředí organického rozpouštědla, zpravidla nitrobenzenu. Po izolaci kyseliny 2-naftol-1-sulfonové z reakční směsi se získává v obou případech produkt,

224 878

obsahující volný 2-naftol. Příčinou výskytu volného 2-naftolu v izolované technické kyselině 2-naftol-1-sulfonové je pravděpodobně částečná desulfonace v průběhu izolačního procesu. Zvláště vysoký bývá obsah 2-naftolu v produktu, získávaném metodou sulfonace 2-naftolu kyselinou sírovou; sulfonační směs se v tomto případě zpracovává zředěním vodou a vysolením 2-naftol-1-sulfokyseliny ve formě sodné soli chloridem sodným. Desulfonační proces v průběhu těchto operací způsobuje, že produkt obsahuje 1 až 3 % mol. volného 2-naftolu, tj. 0,65 až 1,95 % hm. (počítáno na sodnou sůl 100% 2-naftol-1-sulfokyseliny). V průběhu skladování ve formě kyselé pasty dochází pak k dalšímu zvyšování obsahu volného 2-naftolu.

Obsah volného 2-naftolu v kyselině 2-naftol-1-sulfonové je velmi nežádoucí, zejména při jejím dalším zpracovávání na kyselinu 2-naftylamin-1-sulfonovou (kyselinu Tobiasovu). Tato přeměna se provádí aminací, za přítomnosti siřičitanu amonného podle Bucherera a přitom vzniká z volného 2-naftolu 2-naftylamin. 2-Naftylamin je prokázaně karcinogenní látkou a jeho přítomnost v kyselině Tobiasově je zdrojem velkých zdravotních rizik. Podle směrnice ministerstva zdravotnictví ČSR č. 56 se považují za karcinogenní látky i látky jinak neškodné, pokud obsahují více než 0,1 % hm. prokázaných karcinogenů. Při průmyslovém zpracovávání takových materiálů jsou pak nezbytná mimořádná opatření pro zabezpečení pracovní hygieny, která výrazným způsobem zvyšují výrobní náklady.

Vzhledem k tomu, že i tehdy, jestliže se provádí aminace 2-naftol-1-sulfokyseliny podle Bucherera za velmi mírných podmínek, vzniká při ní jistý další podíl 2-naftylaminu, je zcela

nezbytné používat jako násadu pro tuto operaci surovinu zcela prostou 2-naftolu. Jelikož, jak již bylo uvedeno, dosud používané výrobní postupy pro 2-naftol-1-sulfokyselinu poskytují vždy produkt obsahující volný 2-naftol, je žádoucí zařadit do technologického procesu vhodnou rafinační operaci k jeho odstranění. K tomu nebyly v literatuře nalezeny žádné informace.

Postupem podle vynálezu se čistí technická 2-naftol-1-sulfokyselina tak, že se její vodný roztok, obsahující 0,5 až 2 % hm. volného 2-naftolu, zneutralizuje amoniakem a po neutralizaci se roztok přefiltruje přes sloupec zrnitého aktivního uhlí. Volný 2-naftol se na aktivním uhlí naadsorbuje a získávaný filtrát neobsahuje analyticky dokazatelný 2-naftol. Získaný neutralizovaný roztok kyseliny 2-naftol-1-sulfonové je z hlediska další desulfonace stálý a nevzniká v něm volný 2-naftol ani po delším skladování.

Jako neutralizačního činidla je nejvýhodnější používat amoniaku, ať již plynného nebo ve formě jeho vodného roztoku; to je účelné zejména v těch případech, kdy se předpokládá použít získaný roztok 2-naftol-1-sulfokyseliny, zbavený volného 2-naftolu, přímo k výrobě 2-naftylamin-1-sulfokyseliny. Při neutralizaci se upravuje pH roztoku na hodnotu 6,5 až 7. Filtrace přes sloupec adsorbentu se provádí při teplotě 20 až 40 °C.

Pokusně bylo zjištěno, že na 1 kg aktivního uhlí je možno zachytit 125 až 130 g 2-naftolu, aniž by ještě došlo k objevení se analyticky prokazatelného 2-naftolu ve filtrátu. Množství technické 2-naftol-1-sulfonové kyseliny, které lze zbavit volného 2-naftolu postupem podle vynálezu, je závislé pochopitelně na výchozím obsahu 2-naftolu. Naadsorbovaný 2-naftol je možno

224 878

získat ze sloupce aktivního uhlí po jeho proprání vodou extrakcí zředěným roztokem hydroxidu sodného a v případě potřeby jej známými způsoby regenerovat, např. vypálením.

Postup podle vynálezu není možno nahradit prostou adsorpcí rozmícháním roztoku zneutralizované 2-naftol-1-sulfokyseliny s aktivním uhlím a jeho odfiltrováním. To bylo prokázáno pokusem, při kterém se roztok technické 2-naftol-1-sulfokyseliny, zneutralizovaný amoniakem, promíchal s tímž množstvím aktivního uhlí, které by se spotřebovalo při jeho čištění filtrací přes sloupec aktivního uhlí. Získaný filtrát nebyl podle chromatografické analýzy téměř vůbec ochuzen o přítomný 2-naftol.

Čištění technické 2-naftol-1-sulfokyseliny postupem podle vynálezu představuje technicky jednoduchý a schůdný rafinační proces, poskytující materiál, vhodný pro výrobu 2-naftylamin-1-sulfokyseliny s minimálním obsahem volného 2-naftylaminu.

Níže uvedené příklady ilustrují způsob čištění podle vynálezu.

#### Příklad 1

612 g pasty technické 2-naftol-1-sulfokyseliny, obsahující 284 g kyseliny 2-naftol-1-sulfonové ve formě sodné soli vedle 4,41 g volného 2-naftolu a nestanoveného množství minerálních solí a kyseliny sírové, bylo rozpuštěno ve vodě a objem roztoku doplněn na 1 500 cm<sup>3</sup>. Za míchání bylo zneutralizováno na pH 6,8 26% vodným roztokem amoniaku (spotřeba 85 cm<sup>3</sup>). Malé množství přítomného kalu bylo odděleno filtrací přes papír a filtrát byl doplněn na objem 2 litry. Rezultující roztok obsahoval v 1 litru 142 g 2-naftol-1-sulfonové kyseliny a 2,2 g 2-naftolu.

Do adsorpční kolonky o průměru 12 mm bylo vpraveno ve formě vodné suspenze 20 g zrnitého aktivního uhlí s průměrnou velikostí částic 0,5 mm. Výška vrstvy adsorbentu činila 420 mm, její objem byl 41 ml.

Přes vrstvu adsorbentu byl filtrován zneutralizovaný roztok 2-naftol-1-sulfokyseliny rychlostí  $200 \text{ cm}^3/\text{hod}$  a byly jímány frakce po  $50 \text{ cm}^3$ . Ve frakcích byl zjišťován obsah 2-naftolu tenkovrstvou chromatografií na destičkách Silufol UV 254. Jako elučního činidla bylo použito směsi terc. butanol : n-butanol : voda (4 : 5 : 3) a jako detekčního činidla diazotované kyseliny sulfanilové. Rf hodnoty byly pro kyselinu 2-naftol-1-sulfonovou 0,73, pro 2-naftol 0,942.

Ve frakcích č. 1 až 23 nebyl zjištěn žádný 2-naftol, počínaje frakcí č. 24 jeho koncentrace pozvolna stoupala až přibližně na 50 % původní koncentrace výchozího roztoku (ve frakci č. 30). Nasazených 20 g sorbentu umožnilo tedy zbavit plně 2-naftolu 23 frakcí, tj.  $1150 \text{ cm}^3$  výchozího roztoku, ve kterých bylo obsaženo 163,3 g kyseliny 2-naftol-1-sulfonové a 2,53 g 2-naftolu. Ani po 3 týdnech skladování se ve filtrátech neobjevil volný 2-naftol.

#### Příklad 2

$115 \text{ cm}^3$  zneutralizovaného roztoku technické kyseliny 2-naftol-1-sulfonové podle příkladu 1, bylo mícháno 3 hod se 2 g aktivního uhlí, použitého pro sloupovou adsorpci. Ve filtrátu byl chromatograficky stanoven volný 2-naftol a zjištěno, že jeho koncentrace je prakticky totožná s koncentrací ve výchozím roztoku.

P ř e d m ě t   v y n á l e z u

224 678

Způsob čištění technické 2-naftol-1-sulfonové kyseliny, vyznačený tím, že se vodný roztok technické 2-naftol-1-sulfonové kyseliny, obsahující 0,5 až 2 % hm. volného 2-naftolu, zneutralizuje amoniakem na pH 6,5 až 7 a po neutralizaci filtruje přes sloupec zrnitého aktivního uhlí.