

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264242

(11)

(13) B1

(21) PV 677-87.Q
(22) Přihlášeno 03 02 87

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 1/16

(40) Zveřejněno 17 10 88
(45) Vydáno 15 08 89

(75)
Autor vynálezu

VANŽURA JAN ing., VAŠICA ZDENĚK ing.,
ŠTÍHEL FRANTIŠEK ing., PARDUBICE

(54)

Způsob výroby 1-amino-2,4-dibromantrachinonu

(57) Řešení se týká způsobu přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu bromací směsí bromovaných a nebromovaných derivátů 1-aminoantrachinonu vznikajících jako vedlejší produkt při výrobě kyseliny bromaminové. Podstata spočívá v tom, že se vodná pasta tohoto vedlejšího produktu bromuje po mechanické dispergaci ve vodě. Pokud je produkt kvalitativně nevyhovující, je reakční směs po bromaci neutralizována aklalickými hydroxidy nebo uhličitany na pH 5 až 13 a následně je při teplotě 20 až 120 °C provedeno oxidační čištění působením roztoku chlornanu sodného o koncentraci 30 až 180 g aktivního chloru/l. 1-amino-2,4-dibromantrachinon slouží jako polotovar pro přípravu barviv.

CS 264242 B1

Vynález se týká způsobu přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu ze směsi částečně bromovaných a nebromovaných aminoantrachinonů, obsahující případně proměnlivé množství aminoantrachinon sulfokyselin, vznikající jako vedlejší produkt při výrobě 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu v důsledku vedlejších reakcí. Tato směs vzniká především ve fázi bromace 1-amino-2-sulfoantrachinonu. Chemickým složením se jedná o směs 1-aminoantrachinonu, 1-amino-2-bromantrachinonu, 1-amino-4-bromantrachinonu, 1-amino-2,4-dibromantrachinonu, 1-amino-2-sulfoantrachinonu a neidentifikovaných oxidačních případně výše kondenzovaných produktů. Tato směs látek je získávána zpravidla ředěním filtrátu po izolaci síranu 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu. Produkt se izoluje filtrací z prostředí zředěné kyseliny sírové a následným promytím vodou. V důsledku fyzikální struktury produktu je promývání do neutrální reakce obtížné. Získaná pasta obsahuje zpravidla proměnlivé množství kyseliny sírové a rozpustných sulfokyselin aminoantrachinonu. Takto izolovaný produkt je po mechanické dispergaci podroben bromaci v prostředí zředěné kyseliny sírové za přítomnosti oxidačních činidel regenerujících z reakčního bromovodíku zpět brom. V průmyslové praxi se k tomuto účelu s výhodou využívá roztoku chlornanu sodného. Chlornan sodný je obvykle dávkován při vyšší teplotě ve značném nadbytku oproti množství teoreticky potřebnému k uvolnění bromu z reakčního bromovodíku, aby se využilo jeho značného oxidačního účinku k oxidačnímu odbourání nečistot v 1-amino-2,4-dibrom-antrachinonu, který je konečným produktem reakce. V důsledku poměrně vysoké koncentrace kyseliny sírové v dosud používaném postupu (10 až 15 %) lze oxidačních účinků využít jen z malé části, neboť se ve vysoké míře uplatňuje rozklad NaClO . Získaný produkt je znečištěn řadou vedlejších, obtížně indentifikovatelných příměsí, které snižují jeho kvalitu a použitelnost v antrachinonové řadě, takže například při syntéze kvalitativně vyhovujícího červeného disperzního barviva 1-amino-2-fenoxy-4-hydroxy antrachinonu je nutno vycházet z podstatně dražšího 1-amino-antrachinonu. Je znám způsob výrazného zlepšení kvality izolovaného 1-amino-2,4-dibromantrachinonu působením roztoku chlornanu sodného v alkalickém prostředí. Tento způsob následného čištění izolovaného 1-amino-2,4-dibromantrachinonu zvyšuje ovšem pracnost výroby, snižuje kapacitu a celkově prodražuje technol. proces. V průmyslové praxi není využíván.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu bromací směsi částečně bromovaných a nebromovaných derivátů 1-aminoantrachinonu, vznikající jako vedlejší produkt při výrobě 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu. Bromace se provádí za přítomnosti oxidačních činidel jako chlornanu sodného, nebo chlorečnanu a jeho podstata spočívá v tom, že neutrální nebo kyselá vodná pasta tohoto vedlejšího produktu je mechanicky dispergována ve vodě a bromována ve

vzniklém heterogenním systému. V případě nevyhovující čistoty produktu se reakční směs po skončení bromace zneutralizuje hydroxidem a/nebo uhličitánem sodným nebo draselných na hodnotu pH 5 až 13 a následně při teplotě 20 až 120 °C se provede oxidační čištění 1-amino-2,4-dibromantrachinonu dalším působením roztoku chlornanu sodného o koncentraci 30 až 180 g akt. chloru/l a teprve potom je provedena separace produktu zreakční směsí. Provádí-li se bromace po mechanické dispergaci ve vodě je obsah minerálních kyselin v reakčním prostředí na konci bromace dán jen produkty reakce, rozkladu NaClO a zbytkovou kyselostí dispergované pasty výchozí suroviny. Při následné neutralizaci, která je provedena alkalickými hydroxidy nebo uhličitany, je spotřeba neutralizačního činidla minimální a nikterak nekomplikuje technologický proces. Snižování množství neutralizačního činidla je možno dosáhnout dekantací homogenní fáze po skončení bromace. Po neutralizaci reakční směsí je při reakční teplotě 20 až 120 °C, s výhodou v rozmezí teplot 80 až 95 °C provedeno oxidační čištění postupným dávkováním roztoku chlornanu o koncentraci akt. chloru 30 až 180 g/l. Je výhodné použít NaClO o obsahu aktivního chloru 120 až 140 g/l. Konec oxidace je charakterizován výrazným zjasněním barvy suspenze — přechod z cihlové do jasně červené. Oxidační čištění je možno provést v oblasti pH 5,0 až 13,0, přičemž optimální rozmezí pH činí 7,5 až 9,0. Ják bylo experimentálně ověřeno, je výhodné toto rozmezí alkality nastavit po předchozí neutralizaci roztokem hydroxidu sodného přidavkem uhličitanu sodného.

Kromě toho, že navrženým postupem je možno bez meziizolace 1-amino-2,4-dibromantrachinonu provést jeho alkalické oxidační čištění, má nově navržená technologie další výhody. V závislosti na podmínkách reakce a čistoty vstupní suroviny lze v jisté části případů využít zlepšených oxidačních účinků chlornanu vlivem snížené kyselosti reakčního prostředí již ve fázi bromace a na základě analytického vyhodnocení konce reakce proces ukončit bez následné neutralizace a alkalické oxidace. Ze sníženého množství reakční kyseliny sírové resultuje i snížené zatížení odpadních vod a nároky na korozní a materiálovou odolnost aparatury. Zvýšená rozpustnost reakčního bromovodíku v prostředí o nižším obsahu kyseliny sírové má dále za následek jeho lepší využití, takže se poněkud snižuje i spotřeba bromovacího činidla. Oproti dosud používanému postupu může být v závislosti na podmínkách reakce v připraveném 1-amino-2,4-dibromantrachinonu vyšší obsah 1-amino-2-brom-4-chlorantrachinonu. Výsledný produkt potom vykazuje poněkud nižší bod tání. Tato skutečnost není však nikterak na závadu, neboť při dalším zpracování tohoto produktu debromací v kyselině sírové za přítomnosti kyseliny borité vzniká z obou halogen-derivátů 1-amino-2-brom-4-hydroxyantrachinon. Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny praktické příklady provedení.

Příklad 1

Vodná pasta směsi částečně bromovaných a nebromovaných derivátů 1-aminoantrachinonu obsahující zbytkové množství rozpustných sulfokyselin 1-aminoantrachinonu a kyseliny sírové s obsahem 72 g sušiny se mechanicky rozdisperguje ve 470 ml vody. Po důkladném rozmíchání se během 0,5 h nadávkuje při teplotě 25 °C 11 ml kapalného bromu. Reakční suspenze se potom během 1 hodiny vyhřeje na 85 °C a během 3 hodin se rovnoměrně nadávkuje 190 cm³ roztoku chlornanu sodného o koncentraci 120 g aktivního chloru/l, nebo odpovídající množství roztoku chlornanu sodného o jiné koncentraci. Po nadávkování roztoku chlornanu sodného se suspenze udržuje ještě 3 hodiny na reakční teplotě 80 až 90 °C. Po skončení reakce se zruší přebytek volných halogenů přidavkem cca 1 g siřičitanu nebo disiřičitanu sodného a suspenze se ochladí na teplotu pod 40 °C. Po ochlazení se provede neutralizace postupným přidavkem cca 150 ml 40% roztoku hydroxidu sodného na pH 6 až 7. Po dosažení této oblasti pH se k reakční suspenzi přidá 10 g uhličitanu sodného a suspenze se vyhřeje na 90 °C. Po dosažení této teploty se provede kontrola hodnoty pH (opt. 7,5 až 9,0) a během 2 hodin se rovnoměrně nadávkuje 170 ml roztoku chlornanu sodného o koncentraci 120 g aktivního chloru/l, nebo odpovídající množství roztoku chlornanu sodného o jiné koncentraci. Po skončení dávkování roztoku chlornanu sodného se reakční směs udržuje ještě 0,5 hodin na reakční teplotě 90 °C a potom se po případném zrušení volných halogenů provede filtrace. Produkt se promyje horkou vodou do neutrální reakce. Získá se 82 g 1-amino-2,4-dibromantrachinonu vyhovující čistoty pro přípravu disperzní červeni (1-amino-2-fenoxy-4-hydroxyantrachinon).

Příklad 2

Vodná pasta směsi částečně bromovaných a nebromovaných derivátů 1-aminoantrachinonu, obsahující zbytkové množství rozpustných

sulfokyselin aminoantrachinonu a kyseliny sírové, s obsahem 72 g sušiny se mechanicky disperguje při teplotě 20 °C v 570 ml vody. Po důkladném rozmíchání se během 0,5 h nadávkuje při teplotě 20 až 40 °C 11 ml kapalného bromu. Reakční suspenze se potom během 1 hodiny vyhřeje na teplotu 85 °C a během 3 hodin se rovnoměrně zavádí pod hladinu do prostoru míchadla plynný chlor. Množství nadávkovaného chloru činí 18,0 g. Po skončení dávkování chloru se suspenze udržuje ještě 3 hodiny na reakční teplotě 80 až 90 °C. Po ukončení bromace se zruší přebytek volných halogenů přidavkem cca 1 g siřičitanu nebo disiřičitanu sodného a suspenze se ochladí pod 50 °C. Další postup je shodný s postupem v příkladě č. 1.

Příklad 3

Vodná pasta směsi částečně bromovaných a nebromovaných derivátů 1-aminoantrachinonu obsahující zbytkové množství rozpustných sulfokyselin 1-aminoantrachinonu obsahující zbytkové množství rozpustných sulfokyselin 1-aminoantrachinonu a kyseliny sírové se mechanicky rozdisperguje ve 470 ml vody. Po důkladném rozmíchání se přidá při teplotě 25 °C 118 g tj. 94 ml 30% vodného roztoku bromovodíku. Po krátkém rozmíchání se k reakční suspenzi během cca 0,5 h. přidá roztok chlornanu sodného v množství odpovídajícím 16,8 g aktivního chloru (např. 120 ml roztoku chlornanu o koncentraci 140 g aktivního chloru/l). Reakční suspenze se potom během 2 hodin vyhřeje na teplotu 85 °C. Po skončení vyhřátí se během 3 hodin nadávkuje 160 ml roztoku NaClO o koncentraci 140 g aktivního chloru/l (nebo odpovídající množství o jiné koncentraci). Po nadávkování roztoku chlornanu sodného se suspenze udržuje ještě 3 hodiny na reakční teplotě 80 až 90 °C. Po skončení reakce se zruší přebytek volných halogenů přidavkem cca 1 g siřičitanu nebo disiřičitanu sodného. Produkt je možno v této fázi izolovat filtrací nebo pokračovat v alkalické oxidaci postupem jako v příkladě č. 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu bromací směsi částečně bromovaných a nebromovaných derivátů 1-aminoantrachinonu, vznikající jako vedlejší produkt při výrobě 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu, provedené za přítomnosti oxidačních činidel jako chlornan sodný, chlor nebo chlorečnan sodný, vyznačující se tím, že neutrální nebo kyselá vodná pasta tohoto vedlejšího produktu se mechanicky disperguje ve vodě a bromuje ve

vzniklém heterogenním systému, načež se v případě nevyhovující čistoty produktu reakční směs po skončení bromace zneutralizuje hydroxidem a/nebo uhličitánem sodným nebo draselným na hodnotu pH 5,0 až 13,0 a následně při teplotě 20 až 120 ° se provede oxidační čištění 1-amino-2,4-dibromantrachinonu dalším působením roztoku chlornanu sodného o koncentraci 30 až 180 g aktivního chloru/l a teprve potom se provede separace produktu z reakční směsi.