ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242300
(11) (B1)

(51) Int. Cl.4
C 07 C 143/60

(22) Přihlášeno 07 01 85
(21) (PV 115-85)

(40) Zveřejněno 31 08 85

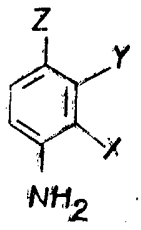
(45) Vydáno 15 09 87

(75)
Autor vynálezu
KMONÍČKOVÁ SVĚTLA ing., BUKOVKA; ČERMÁK JIŘÍ ing.; ROMAN JAN ing.; PROCHÁZKA RUDOLF, PARDUBICE

(54) Způsob čištění 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny

1

Způsob čištění 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny, obsahující více než 0,1 % hm. 2-naftylaminu vyznačující se tím, že se k roztoku 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny přidá po částech roztok diazoniové soli aromatického aminu vzorce



kde X, Y, Z je vodík, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, fenyl, halogen, nitro-, hydroxy-, sulfoamido-, acetylamido-, —OR, kde R je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 10, vzniklé nerozpustné barvivo se mechanicky oddělí a po okyselení filtrátu na pH 2 se vyloučená 2-aminonaftalen-1-sulfokyselina odfiltruje a vysuší.

2

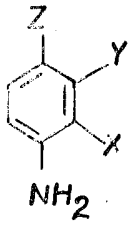
Vynález se týká způsobu čištění 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny, obsahující více než 0,1 % hm 2-naftylaminu. 2-aminonaftalen-1-sulfonová kyselina, tzv. Tobiasova kyselina, je jedním z důležitých meziproduktů pro výrobu amino-I-kyseliny, I-kyseliny, Dahlovy kyseliny, opticky zjasňujících prostředků a sulfo-Tobiasovy kyseliny. Dlouholetou výrobou byl ustálen postup vycházející z 2-hydroxynaftalen-1-sulfonové kyseliny, která aminací poskytuje produkt znečištěný 2-aminonaftalenem vznikajícím jednak z neúplné konverze přítomného 2-naftolu v množství přibližně 2 % hm a jednak vlivem reakčních podmínek odštěpením sulfo skupiny z Tobiasovy kyseliny. Vzhledem k tomu, že 2-naftylamin je sloučenina s prokázanými karcinogenními vlastnostmi, tudíž zdravotně závadná, je snahou všech výrobců snížit jeho obsah v Tobiasově kyselině pod povolenou hranici 0,1 % hm. Uvedenou hodnotu lze podle dosavadních poznatků docílit několika způsoby. V podstatě jde o rafinaci 2-naftol-1-sulfonové kyseliny s cílem odstranění 2-naftolu před aminací a tím vzniku 2-naftylaminu předejít nebo o čištění 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny, případně o kombinaci obou způsobů. Z reakční směsi je 2-naftol cca 2 % hm po sulfonaci odstraňován převedením na nerozpustné sloučeniny. Je možno realizovat i sulfonaci 2-naftolu v rozpouštědle, kde probíhá konverze do vyššího stupně a reakční směs obsahuje jen nepatrné množství nezreagovaného 2-naftolu. Snížení obsahu 2-naftylaminu v hotovém produktu lze docílit například extrakcí organickými rozpouštědly nebo několikanásobnou filtrací s karborafinem. Rovněž reakce, vedená za převážně nízkých koncentrací a se sníženým výtěžkem, poskytuje produkt vyhovující hygienickým požadavkům.

Nevýhodou těchto postupů je, že v případě odstranění 2-naftolu z reakční směsi před aminací pod hodnotou 0,1 % hmot. nelze zaručit obsah 2-naftylaminu v Tobiasově kyselině rovněž pod 0,1 % hmot.

V případě použití extrakčních metod se zhoršují ekonomické parametry výroby nehledě k tomu, že při regeneraci rozpouštědla dochází ke zkoncentrování této látky a vzniká problém její likvidace.

Způsob, při kterém je koncentrace 2-naftylaminu snižována adsorpcí na karborafinu je nevyhovující jednak z hlediska špatně probíhající filtrace, jednak pro nepříjemnou likvidaci filtračních kalů s vysokým obsahem 2-naftylaminu.

Nyní byl nalezen způsob čištění 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny, obsahující více než 0,1 % hmot. 2-naftylaminu, který je předmětem tohoto vynálezu, a jehož podstata spočívá v tom, že se k roztoku 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny přidá po částech roztok diazoniové soli aromatického aminu obecného vzorce



kde

X, Y, Z je vodík, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, fenyl, halogen, nitro-, hydroxy-, sulfonamido-, acetylamino-, —OR, kde R je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 10, vzniklé nerozpustné barvivo se mechanicky oddělí a po okyselení filtrátu na pH 2 se vyloučená 2-aminonaftalen-1-sulfokyselina odfiltruje a vysuší.

Čištění podle vynálezu lze provádět tak, že se roztok diazoniové soli aromatického aminu přidá přímo do reakční směsi po aminaci 2-naftol-1-sulfonové kyseliny, anebo se roztok diazoniové soli aromatického aminu přidá k roztoku, získanému rozpuštěním výsledné 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny ve vodě, obsahující ekvivalentní množství hydroxidu alkalického kovu nebo amoniaku.

Výhody tohoto postupu spočívají v jeho jednoduchosti z hlediska aplikovatelnosti na provozní měřítko, neboť jeho realizace nevyžaduje investiční prostředky na další velkoobjemové aparáty, ani nákladnou úpravu stávajícího zařízení.

Reakce je selektivní pouze pro 2-naftylamin, který je likvidován chemickou cestou na snadno odstranitelný odpad ještě dříve, než s ním mohou pracovníci přijít do styku. Čištění se provádí v poslední fázi výroby Tobiasovy kyseliny, takže již jeho vznik vedlejšími reakcemi nepřichází v úvahu.

Dříve špatně filtrovatelná reakční směs, následkem přítomnosti jemné sraženiny 2-naftylaminu se přemění na dobře filtrovatelnou suspenzi. Z hlediska pomocných surovin je ekonomicky nenáročná — nezpůsobuje snižování výtěžku.

Uvedený postup lze aplikovat nejen na reakční směs, ale i na připravenou pastu surové Tobiasovy kyseliny.

Následující příklady uvádějí způsob čištění podle vynálezu. Není-li uvedeno jinak, rozumí se ve všech případech díly hmotnostní.

Příklad 1

K 200 ml reakční směsi po aminaci 2-naftol-1-sulfonové kyseliny obsahující 24 dílů Tobiasovy kyseliny a cca 1,5 % hmot. 2-naftylaminu se po částech přidá 3 až 6 dílů mol/l roztoku p-toluidindiazoniumchloridu (roztok musí dávat pozitivní reakci na di-

azoniovou sůl s roztokem pasivní komponenty).

Vyloučený pigment se odfiltruje a filtrát se okyselí kyselinou sírovou o koncentraci 50 % na pH 2. Sraženina Tobiasovy kyseliny se vyizoluje filtrací. Po vysušení se získá 11,5 dílů produktu s obsahem 2-naftylaminu 0,01 % hmot.

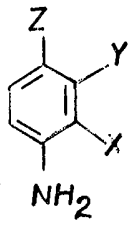
Příklad 2

11,5 dílů Tobiasovy kyseliny s obsahem 0,5 % hmot. 2-naftylaminu se rozpustí ve 30 dílech vody za přídavku 5 dílů NH_3. K roztoku se po částech připustí 1 díl 0,5 mol na litr roztoku p-chlorbenzendiazoniumchloridu, suspenze se zfiltruje za přídavku karborafinu a filtrát se okyselí koncentrovanou HCl na pH 2.

Vysrážená Tobiasova kyselina se zfiltruje a vysuší. Obsah 2-naftylaminu v sušině je 0,02 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny, obsahující více než 0,1 % hmot. 2-naftylaminu vyznačující se tím, že se k roztoku 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny přidá po částech roztok diazoniové soli aromatického aminu vzorce



kde

X, Y, Z je vodík, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, fenyl, halogen, nitro-, hydroxy-, sulfamido-, acetylamido-, —OR, kde R je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 10, vzniklé nerozpustné barvivo se mechanicky oddělí a po okyselení filtrátu na pH 2 se vyloučená 2-aminonaftalen-1-sulfokyselina odfiltruje a vysuší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se roztok diazoniové soli aromatického aminu přidá přímo do reakční směsi po aminaci 2-naftol-1-sulfonové kyseliny.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se roztok diazoniové soli aromatického aminu přidá k roztoku, získanému rozpouštěním výsledné 2-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny ve vodě, obsahující ekvivalentní množství hydroxidu alkalického kovu nebo amoniaku.