



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27. VII. 1965 (P 110 226)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. III. 1969

Kl. 12 o, 23/01

MKP C 07 *c 1/13/30*

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Janusz Hirszowski, inż. Lech Sadowski

Właściciel patentu: Biuro Projektów Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania kwasu naftaleno-2-sulfonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu naftaleno-2-sulfonowego przez sulfonowanie naftalenu w temperaturze optymalnej dla powstawania beta pochodnej, przy użyciu rozcieńczonego kwasu siarkowego, którego stężenie utrzymywane jest przez cały czas na dolnej granicy zdolności sulfonowania.

Znany jest sposób otrzymywania kwasu naftaleno-2-sulfonowego na drodze sulfonowania metodą klasyczną, przez ogrzewanie naftalenu z kwasem siarkowym stężonym, w temperaturze dochodzącej pod koniec sulfonowania do 160—165°C. Metoda ta znalazła zastosowanie w przemyśle.

Znane jest również sulfonowanie za pomocą stężonego kwasu siarkowego i zastosowanie związków organicznych do azeotropowego usuwania wody, co pozwala na prowadzenie tak zwanej metody sulfonowania wyczerpującego. Sposób ten nie znalazł zastosowania w przemyśle, ponieważ nie udało się osiągnąć zadowalającej wydajności. (N.N. Worozcow „Podstawy syntezy Półproduktów i Barwników” oraz Groggins „Procesy jednostkowe w syntezie organicznej”).

W tych znanych metodach otrzymuje się znaczne ilości izomeru alfa, który przechodzi w wyższej temperaturze w izomer beta. Stosunek izomerów przy osiągnięciu pełnej równowagi powinien wynosić 85% beta i 15% alfa. W praktyce, ze względu na bardzo długi okres czasu potrzebny do

2

uzyskania stanu równowagi, sulfonowanie kończy się przy 78—82% zawartości izomeru beta.

Stwierdzono, że ilość izomeru alfa można wybitnie zmniejszyć, jeżeli proces sulfonowania naftalenu kwasem siarkowym o stężeniu bliskim π sulfonowania, w obecności związku organicznego tworzącego z wodą mieszaninę azeotropową, rozpoczyna się w temperaturze nie niższej niż 160°C i prowadzi się w granicach temperatur 160—190°C, dodając do reakcyjnej masy kwas siarkowy, razem z czynnikiem azeotropującym posiadającym temperaturę wrzenia o przynajmniej 5°C niższą od temperatury reakcji, z szybkością równą szybkości z jaką czynnik ten usuwa ze środowiska reakcji powstającą w procesie wodę.

Wkraplanie rozpuszczalnika można rozpocząć również i pod koniec dozowania kwasu siarkowego, ponieważ kwas siarkowy 58% wrze już w temperaturze poniżej 160°C, jednak wówczas wydestylowany naftalen mógłby zakrzepnąć w chłodnicy i zaczopować wlot, do czego niedopuszcza skraplający się rozpuszczalnik, w którym naftalen rozpuszcza się i zawraca do reakcji.

Ilość wody oddestylowanej z reakcji ustala się praktycznie dla każdej aparatury w której prowadzi się proces, ze względu na możliwość uciekania pewnej ilości pary wodnej z układu sulfonacyjnego.

Kwas siarkowy stosuje się w ilości większej od stechiometrycznej, przy czym nadmiar kwasu siar-

kowego zależy od ilości dodatków rozcieńczających masę sulfonowaną (np. rozpuszczalnik, sole nieorganiczne itd.).

Jako czynnik azeotropujący stosuje się związki nie reagujące z naftalenem w warunkach sulfonowania, np.: węglowodory alifatyczne, aromatyczne, pochodne chlorowcowe węglowodorów lub ich mieszaniny, przy czym muszą one posiadać znacznie mniejszą zdolność sulfonowania aniżeli naftalen.

Prowadzenie procesu w sposób według wynalazku sprawia, że naftalen reaguje z kwasem siarkowym od razu na kwas betanaftalenosulfonowy, przy czym nieznaczna tylko część tego kwasu ulega przegrupowaniu na izomer alfa, w wyniku czego otrzymuje się produkt zawierający izomery w ilościowym stosunku beta do alfa wynoszącym około 92 do około 8.

Dzięki temu, że proces trwa krótko, oraz że przez cały czas reakcji w masie reakcyjnej znajdują się niewielkie ilości słabego kwasu siarkowego, nie występuje prawie wcale zjawisko zesmalania się naftalenu, zachodzące w znanych sposobach sulfonowania. Świadczy o tym nawet zabarwienie jasne do szaroróżowego, otrzymanej z procesu sulfonowania sposobem według wynalazku masy posulfonacyjnej, w odróżnieniu od ciemnobrazowego w wyniku sulfonowania naftalenu sposobami dotychczasowymi.

Po zakończeniu sulfonowania kwas naftaleno-sulfonowy wydziela się w postaci soli sodowej w znany sposób.

Przykład I. Do kolby sulfonacyjnej załaduje się 128 g naftalenu (1 mol) i topi go, po czym uruchamia mieszkło i podnosi temperaturę do 160°. W tej temperaturze rozpoczyna się dozowanie 58% kwasu siarkowego w ilości 195 g (108 g w przeliczeniu na 100%). Równocześnie z wkraplaniem kwasu rozpoczyna się wkraplanie rozpuszczalnika (mieszanina węglowodorów alifatycznych nasyconych o temperaturze wrzenia 130—145°C). Szybkość wkrapłania reguluje się tak, aby temperatura masy reagującej utrzymywała się na poziomie 160°C. Rozpuszczalnik oddestylowany zawraca się do kolby sulfonacyjnej, a odpędzoną wodę zbiera się w cylindrze miarowym. Po zakończeniu dozowania kwasu siarkowego, rozpuszczalnik

wkrapla się dalej, utrzymując do końca reakcji temperaturę 160°C. Pod koniec reakcji szybkość wydzielania się wody maleje, a po oddestylowaniu około 185 cm³ wody reakcję uważa się za zakończoną.

Z otrzymanej masy posulfonacyjnej wydziela się kwas beta naftalenosulfonowy w znany sposób jak na przykład: masę posulfonacyjną rozcieńcza się wodą i utrzymuje w temperaturze wrzenia do zakończenia hydrolizy zawartego w masie izomeru alfa. Następnie oddestylowuje się naftalen powstały w czasie hydrolizy i wytrąca sól sodową kwasu betanaftalenosulfonowego przez wysolenie siarczanem sodu lub solą kuchenną. Wytrącony osad odsącza się.

Wydajność praktyczna kwasu betanaftalenosulfonowego wynosi 87—90% w stosunku do wydajności teoretycznej.

Przykład II. Reakcję prowadzi się identycznie jak w przykładzie I z tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się chlorobenzen. Uzyskuje się kwas betanaftalenosulfonowy z wydajnością 87—90% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu naftaleno-2-sulfonowego przez sulfonowanie w podwyższonej temperaturze naftalenu, kwasem siarkowym o stężeniu bliskim π sulfonowania, w obecności związku organicznego tworzącego z wodą mieszaninę azeotropową, znamienny tym, że sulfonowanie rozpoczyna się w temperaturze nie niższej niż 160°C i prowadzi w granicach 160—190°C, dodając do reakcyjnej masy kwas siarkowy razem z czynnikiem azeotropującym, z szybkością równą szybkości z jaką czynnik ten usuwa ze środowiska reakcji powstającą w procesie wodę, przy czym sam też jest natychmiast usuwany, a jako środek azeotropujący stosuje się trudno sulfonujące się węglowodory alifatyczne, aromatyczne lub chlorowcopochodne tych węglowodorów o temperaturze wrzenia niższej przynajmniej o 5°C od temperatury procesu sulfonowania, zaś otrzymany produkt sulfonowania wydziela się w postaci soli sodowej w znany sposób.