

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIŚ PATENTOWY

99682

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.12.75 (P. 185498)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1978

CZYNNOŚĆ

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl².

C07C 143/44

C07B 13/02

Twórcy wynalazku: Stanisław Łuczyn, Jerzy Wasilewski, Edward Chromiak,
Albin Szocik

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Białochownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób otrzymywania kwasów fenolosulfonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasów fenolosulfonowych, przez sulfonowanie fenolu za pomocą kwasu siarkowego, przeznaczonych do stosowania w przemyśle barwnikarskim, środków powierzchniowo-czynnych, lakierów i tworzyw sztucznych.

Znane dotychczas metody otrzymywania kwasów fenolosulfonowych polegały na sulfonowaniu fenolu kwasem siarkowym, przy użyciu różnych stosunków molowych reagentów oraz parametrów reakcji, prowadząc do otrzymywania mieszaniny kwasów orto, para i meta hydroksybenzenosulfonowych z domieszkami kwasu siarkowego, fenolu i sulfonów. Ze względu na wysokie temperatury wrzenia reagentów proces ten jest technicznie bardzo kłopotliwy. Prowadzone są dwa kierunki sulfonowania fenolu z nadmiarem kwasu i z nadmiarem fenolu.

Znane są sposoby otrzymywania kwasów fenolosulfonowych przez długotrwałe ogrzewanie fenolu z kwasem siarkowym jak w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2616866 dotyczącym stapiania równomolowych ilości fenolu i kwasu siarkowego w temperaturze 75° w ciągu 24 godzin, lub jak podano w opisie patentowym japońskim nr 7015019, gdzie ogrzewa się fenol z kwasem siarkowym przez 16 godzin w temperaturze 90–100°C aby następnie otrzymać sól sodową kwasów fenolosulfonowych przez rozkład NaCl.

Inny sposób polega na sulfonowaniu fenolu oleum jak podano w opisie patentowym francuskim nr 1372976. Użyto 65% oleum i powoli sulfonowano fenol w temperaturze 100°C i czasie reakcji 3 godz. lub w temperaturze 130°C i czasie reakcji 1 godz. po czym masę reakcyjną mieszano. Następnie mieszaninę chłodzono do 80°, dodawano wodę i otrzymywano roztwór zawierający 61,6% kwasu parahydroksybenzenosulfonowego, 10,5% sulfonu, 1,7% fenolu i 1,6% wolnego kwasu siarkowego. Wadą prowadzenia procesu sulfonowania fenolu w takich warunkach jest długi czas reakcji oraz duża ilość zanieczyszczeń w produkcie syntezy.

Istota wynalazku polega na otrzymaniu kwasów fenolosulfonowych przez sulfonowanie fenolu za pomocą kwasu siarkowego, przy czym proces prowadzi się w aparacie kolumnowym w zakresie temperatur 95–150°C, do którego górnej części doprowadza się substraty, spływające grawitacyjnie po powierzchni grzejnej lub po wypełnieniu, w postaci warstewki spotykają w przeciwnym kierunku opary rozpuszczalnika inertnego odprowadzającego wo-

dę reakcyjną tworząc mieszaninę azeotropową rozpuszczalnik-woda, a z dołu aparatu odbiera się produkt częściowo zanieczyszczony rozpuszczalnikiem oddzielanym w następnej kolumnie i zwracany ponownie do procesu. Sulfonowanie więc fenolu kwasem siarkowym zachodzi w warstewce cieczy, tworzącej film, spływającej po powierzchni grzewczej lub wypełnieniu aparatu. Otrzymane kwasy fenolosulfonowe kieruje się do zbiornika ogrzewanego zaopatrzonego w mieszadło, gdzie następuje odparowanie resztek rozpuszczalnika. Jako inertny rozpuszczalnik można stosować n-heptan, 1,1,2 trójkloroetan, oktan, izooktan oraz toluen.

Sposobem według wynalazku syntezę kwasów fenolosulfonowych prowadzi się w aparacie kolumnowym, do którego na szczyt wyprowadzany jest kwas siarkowy i fenol, reagenty spływające w postaci warstewki cieczy reagują ze sobą wydzielając wodę, która odprowadzana jest za pomocą rozpuszczalnika inertnego azeotropującego wodę. Mieszaninę par rozpuszczalnika i wody kondensuje się i na skutek małej rozpuszczalności wzajemnej, wodę oddziela się a rozpuszczalnik po odparowaniu zwraca się do kolumny.

Mieszaninę izomerów kwasu fenolosulfonowego odbiera się dołem kolumny, głównym składnikiem jest izomer para oraz małe ilości 3–6% izomerów orto i meta. Mieszanina kwasów fenolosulfonowych nie zawiera wolnego kwasu siarkowego i fenolu, jedynie małe ilości związków typu sulfonów oraz część rozpuszczalnika, który odparowuje się na wyparce. Otrzymane kwasy fenolosulfonowe odznaczają się dużym stopniem czystości, nie zawierają wolnego kwasu siarkowego i fenolu, poddane kondensacji z formaldehydem pozwalają na otrzymanie żywic w kolorach jasnych.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie kwasów sulfonowych z dużą wydajnością. Prowadząc proces sulfonowania w cienkiej warstewce substratów kontaktujących się z rozpuszczalnikiem inertnym odprowadzającym wodę, uzyskuje się całkowite przereagowanie kwasu siarkowego i fenolu oraz zapobiega się procesom utleniania.

Sposób według wynalazku ma jeszcze i tę zaletę, że otrzymywanie kwasu parahydroksybenzenosulfonowego jest procesem ciągłym o wyraźnie skróconym czasie reakcji.

Przykład I. Sulfonowanie prowadzono w kolumnie szklanej z płaszczem grzejnym, wypełnionej do wysokości 2,8 m pierścieniami porcelanowymi o wymiarach $10 \times 10 \times 2$ mm, pod wypełnienie wprowadzono pary n-heptanu odprowadzającego wodę, na górę wypełnienia wprowadzono po 1,51 mola kwasu siarkowego i fenolu. Na wejściu do kolumny utrzymywano temperaturę 95°C , a na płaszczu kolumny 150°C . Z dołu kolumny odbierano mieszaninę kwasów fenolosulfonowych, o składzie 80% kwasów oraz 20% składników niepolarnych tj. rozpuszczalnika i niewielką ilość sulfonów, nie zawierających wolnego kwasu siarkowego i fenolu. Zanieczyszczeniem był n-heptan, który oddestylowano w następnym aparacie wyparnym w temperaturze wrzenia 150°C . Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskuje się produkt zawierający do 95% wagowych kwasów fenolosulfonowych.

Przykład II. Sulfonowanie prowadzono w kolumnie szklanej z układem półkowym w postaci osiowo połączonych dysków ogrzewanych do temperatury 110 – 150°C . Równomolowe ilości fenolu i kwasu siarkowego dozowano na powierzchnię górnego dysku, fenol i kwas siarkowy spływając w ilości 3 mole na godzinę po powierzchni $1,42\text{ m}^2$ reagują ze sobą, a woda z reakcji odprowadzana była za pomocą toluenu azeotropującego wodę, wprowadzanego w postaci par w przeciwnym kierunku reagentów. Z dołu aparatu odbierano roztwór zawierający 80% kwasów fenolosulfonowych, 10% 4-metylo 4'-hydroksydwufenylosulfonu, oraz niewielkie ilości rozpuszczalnika. Produkt pozbawiony był zanieczyszczeń w postaci kwasu siarkowego i fenolu. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskano lepka masę o zawartości 86% wagowych kwasów fenolosulfonowych.

Przykład III. Sulfonowanie przeprowadzono jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, że jako rozpuszczalnika używano 1,1,2 trójkloroetan i sulfonowanie prowadzono na kolumnie w zakresie temperatur 113 – 150°C . Otrzymany po odparowaniu kwas fenolosulfonowy nie zawierał kwasu siarkowego i fenolu i miał stężenie 93%.

Przykład IV. Sulfonowanie przeprowadzono jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako rozpuszczalnika użyto izooktan i sulfonowanie prowadzono na kolumnie w zakresie temperatur 95 – 150°C . Otrzymany po odparowaniu produkt nie zawierał kwasu siarkowego i fenolu, i miał stężenie 95% kwasów fenolosulfonowych, pozostała część stanowił 4,4'-dihydroksydwufenylosulfon i izooktan.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasów fenolosulfonowych przez sulfonowanie fenolu za pomocą kwasu siarkowego, z n a m i e n n y t y m, że reakcję sulfonowania prowadzi się w aparacie kolumnowym, w zakresie temperatur 95 – 150°C , do którego górnej części doprowadza się substraty takie jak fenol i kwas siarkowy, które

spływając grawitacyjnie po powierzchni grzejnej lub wypełnieniem w postaci warstewki spotykają w przeciuprądku opary rozpuszczalnika inertnego odprowadzającego wodę reakcyjną tworząc mieszaninę azeotropową rozpuszczalnik-woda, po czym z dołu aparatu odbiera się produkt częściowo zanieczyszczony rozpuszczalnikiem oddzielanym następnie w wyparce.

2. Sposób według zastrz. 1, z r a m i e n n y t y m, że mieszaninę azeotropową rozdziela się przez kondensację opar i rozdział faz w rozdzielaczu zawracając fazę rozpuszczalnika do procesu.