



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

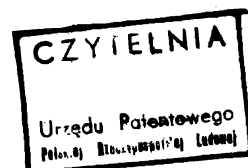
Zgłoszono: 22.11.75 (P. 184931)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl.² C07C 143/28



Twórcy wynalazku: Jerzy Wasilewski, Stanisław Łuczyn, Jan Nowak,
Jan Nagrodzki, Albin Szocik, Edward Chromiak, Mi-
chał Stelmach

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego, otrzymanego w wyniku sulfonowania toluenu kwasem siarkowym.

Kwas p-toluenosulfonowy stosowany jest w przemyśle barwnikarskim, środków powierzchniowo-czynnych i lakierniczym. W zależności od przeznaczenia wymagana jest różna czystość tego kwasu.

Przez bezpośrednie sulfonowanie toluenu kwasem siarkowym, w zależności od stosunków molowych i parametrów reakcji, otrzymuje się mieszaninę kwasów para, orto i meta toluenosulfonowych z domieszkami kwasu siarkowego, toluenu i sulfonów.

Prowadzenie procesu sulfonowania jest kłopotliwe ze względu na duże różnice ciężarów właściwych toluenu i kwasu siarkowego.

Znane są dwa kierunki sulfonowania toluenu: z nadmiarem kwasu i z nadmiarem toluenu. Bardziej rozpowszechniony jest sposób prowadzenia sulfonowania z nadmiarem toluenu. W wyniku tak prowadzonej syntezy otrzymuje się toluenowy roztwór kwasów sulfonowych, z którego w wyniku różnych operacji technologicznych wydziela się kwas para-toluenosulfonowy lub jego monohydrat.

Znany z opisu patentowego ZSRR nr 371 212 sposób otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego prowadzony jest z nadmiarem toluenu w dwóch stadiach i przebiega następująco: do reaktora szkla-

2

nego o określonej objętości, zapelnionego częściowo kwasem p-toluenosulfonowym, dozuje się w sposób ciągły 92,5% kwas siarkowy i pary toluenu utrzymując temperaturę reakcji 115–120°C. Wycho-
dzące z reaktora pary toluenu i wody kierowane są do kondensatora par dla oddzielenia toluenu. Częściowo zsulfonowana masa z pierwszego reaktora ścieka na górną część drugiego reaktora, do-
łem którego podawane są pary toluenu. Tempe-
raturę w drugim reaktorze utrzymuje się w gra-
nicach 160–180°C.

Drugim reaktorem jest najczęściej kolumna wy-
pełniona w 1/3 swej objętości. Otrzymany tym
sposobem produkt zawiera 80–85% kwasu p-to-
luenosulfonowego, 4–5% kwasu siarkowego, 4–
7% izomerów orto i meta kwasu toluenosulfo-
nowego oraz pewne ilości wody i sulfonów.

Wydzielanie i oczyszczenie kwasów toluenosul-
fonowych z mieszaniny kwasów, uzyskanych w
procesie sulfonowania oraz rozdział izomerów jest
przedmiotem patentu ZSRR nr 136 363 i dotyczy
rozdziálu i oczyszczania wody roztworów, otrzy-
manyh przez sulfonowanie toluenu w tempera-
turze 130–200°C. Roztwór taki uwalnia się naj-
pierw od nadmiaru kwasu siarkowego i częściowo
zateża, a następnie chłodzi i nasycza gazowym HCl.

W tych warunkach izomer para krystalizuje i
jest oddzielany przez filtrację, izomery orto i meta
oddzielane są w dalszej obróbce, po odpędzeniu
chlorowodoru.

Inny sposób rozdziału i oczyszczania izomerów kwasów toluenosulfonowych znany jest z opisu patentowego RFN 1 160 433. Dotyczy on rozdziału mieszaniny, zawierającej 17—20 części kwasów orto, 3—6 części kwasów meta i 75—80 części kwasów paratoluenosulfonowych i polega na krystalizacji izomeru para z organicznego rozpuszczalnika inertnego, późniejszym jego suszeniu i rekrystalizacji.

Wadą prowadzenia procesu sulfonowania w temperaturze wyższej od 160°C, znanego z opisu patentowego ZSRR nr 371 212, jest duże zanieczyszczenie produktu składnikami pochodzącymi ze zwiększonej zdolności utleniającej kwasu siarkowego oraz powstawanie izomeru meta. Wprawdzie istnieje metoda rozdziału izomerów, opisana w opisie patentowym ZSRR nr 136 363 za pomocą gazowego HCl, lecz stosowanie tego czynnika wyklucza możliwość prowadzenia procesu w większej skali, z uwagi na korozję i możliwość zanieczyszczenia kwasu para-toluenosulfonowego. Metoda znana z opisu patentowego RFN nr 1 160 433 przez strącanie monohydratu z rozpuszczalnika inertnego, jak toluen ma tę wadę, że w monohydracie pozostaje pewna część toluenu, sulfon i cały kwas siarkowy; rekrystalizacja z rozpuszczalnika może wprawdzie usunąć sulfon, lecz pozostałe zanieczyszczenia zostają w monohydracie i obniżają jego jakość.

Istota wynalazku polega na tym, że sulfonowanie toluenu kwasem siarkowym prowadzi się w jednostopniowym układzie gaz—ciecz, przy czym kwas siarkowy jest wprowadzany w postaci cienkiej warstewki, a toluen wprowadzany jest w nadmiarze w postaci gazu, przy stosunku molowym kwasu do toluenu jak 1:10—60, produkt z syntezy odbierany jest w postaci roztworu toluenowego, który zatęża się, po czym zatężone produkty miesza się z wodą w stosunku wagowym kwasu do wody 1:0,2—3, tak, aby po oddzieleniu kwasu para-toluenosulfonowego od innych związków organicznych wyekstrahować toluen w temperaturze 15—80°C pozostałe zanieczyszczenia organiczne, stosując na 1 część wagową fazy wodnej 0,25—1,5 części toluenu, po czym ekstrakt toluenowy poddaje się ewentualnej regeneracji i zawraca się do syntezy, natomiast z fazy wodnej odpędza się resztki toluenu, następnie wodny roztwór kwasu para-toluenosulfonowego poddaje się zatężaniu w strumieniu gazu do uzyskania zatężonego 68—85% roztworu wodnego, który poddaje się krystalizacji przez powolne chłodzenie, a uzyskane kryształy kwasu para-toluenosulfonowego odfiltrowuje się lub odwirowuje i suszy lub bez krystalizacji odwirowiony przez dalsze zatężenie kwas, poddaje się płatkowaniu albo granulacji.

Sposobem według wynalazku syntezę kwasu para-toluenosulfonowego prowadzi się w urządzeniu, w którym kwas siarkowy w postaci cienkiej warstewki, zwanej filmem, reaguje z oparami toluenu. Woda, zawarta w kwasie siarkowym i woda z reakcji jest wyprowadzana z oparami toluenu do zbiornika gdzie ulega rozdziałowi; po rozdzieleniu toluen zawracany jest do reakcji. Produkt sulfonacji odbierany jest w postaci roztworu tolueno-

wego i zawiera obok kwasu para-toluenosulfonowego małe ilości izomerów orto i meta oraz sulfony, kwas siarkowy i wodę. W dalszej obróbce toluenowy roztwór poddaje się zatężaniu w prostej wyparce, w celu pozbycia się toluenu i resztek wody. Do zatężonego produktu dodaje się na 1 część wagową produktu 0,2—3 części wagowych wody w celu zmniejszenia rozpuszczalności toluenu i sulfonów, w skutek czego powstają dwie fazy: górna — toluenowa z pewną zawartością sulfonów i dolna — wodna zawierająca kwasy ze śladową ilością sulfonów. Warstwę wodną poddaje się ekstrakcji toluenem w temperaturze 15—80°C stosując na 1 część wagową roztworu 0,25—1,5 części toluenu — w tych warunkach do warstwy toluenowej przechodzą sulfony. Warstwę toluenową, po oczyszczeniu od sulfonów, zawraca się do układu.

Warstwę wodną, zawierającą oprócz kwasów i wody resztki toluenu, kieruje się na wyparkę w celu oddestylowania toluenu. Tak otrzymany wodny roztwór kwasu para-toluenosulfonowego poddawany jest zatężeniu w wyparce z barbotażem lub wyparce filmowej, w której za pomocą powietrza lub innego gazu obniżana jest prężność pary wodnej w celu lepszego odprowadzenia wody.

Po odebraniu wody uzyskuje się monohydrat kwasu paratoluenosulfonowego w postaci ciekłej, który można poddać granulacji lub płatkowaniu. Otrzymany produkt zawiera 85—93% kwasu para-toluenosulfonowego, 6,5—14,5% wody, 0,5—1,5% kwasu siarkowego i nie zawiera sulfonów ani toluenu.

Produkt pozbawiony całkowicie zanieczyszczeń otrzymuje się w wyniku krystalizacji kwasu z wody. Proces prowadzi się w następujący sposób. Otrzymany z ekstrakcji i częściowo odparowany 68—85% roztwór wodny kwasu para-toluenosulfonowego schładza się stopniowo od temperatury 80°C do temperatury otoczenia. Zawiesinę kryształów w ługu macierzystym filtruje się lub odwirowuje i suszy w suszarkach próżniowych. Około 2/3 przesącza zawraca się do zatężania, a pozostałą część likwiduje się ze względu na gromadzenie się w nim substancji barwnych.

Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się, gdy proces sulfonowania prowadzony jest w przeciwnym kierunku do par toluenu w urządzeniu, które utrzymuje strefę reakcji w postaci filmu grawitacyjnego.

Sposób według wynalazku posiada tę zaletę, że przez zastosowanie kwasu siarkowego w postaci cienkiej warstewki filmowej, kontaktującej się dużą powierzchnią z parami toluenu uzyskuje się całkowite przereagowanie kwasu siarkowego i otrzymuje się monohydrat kwasu para-toluenosulfonowego z dużą wydajnością oraz zapobiega się procesom utleniania.

Sposób według wynalazku ma jeszcze i tę zaletę, że otrzymywanie kwasu para-toluenosulfonowego w postaci ciekłej jest procesem ciągłym, a tylko krystalizacja kwasu odbywa się okresowo, zaś nadmiar użytego toluenu jest zawracany do procesu. Zastosowanie granulacji lub płatkowania monohydratu kwasu para-toluenosulfonowego pozwala na całkowite uciągnięcie procesu, przy

otrzymywaniu produktu zawierającego pewne ilości zanieczyszczeń.

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 wprowadzano pary toluenu w ilości 34,3 mola na godzinę, na górę wypełnienia wprowadzano 0,59 mola na godzinę 100% kwasu siarkowego.

Na wejściu do kolumny utrzymywano temperaturę 110°C , a na płaszczu kolumny 150°C .

Z dołu kolumny odbierano 40% toluenowy roztwór kwasu para-toluenosulfonowego. Uzyskano 98% konwersję kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór kierowano do reaktora zbiornikowego, gdzie odpędzano toluen do zawartości 10%, po czym zatężony roztwór mieszano z wodą w stosunku wagowym roztworu do wody jak 1:3, a po oddzieleniu toluenu warstwę wodnego roztworu kwasu para-toluenosulfonowego poddano ekstrakcji toluenem w stosunku wagowym roztworu do toluenu jak 1:0,25 w celu wyekstrahowania sulfonów, w temperaturze 15°C , po rozdzielaniu faz wodny roztwór kwasu poddawano zatężaniu w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem, ogrzewając do temperatury 130°C (w tych warunkach odbiera się wodę z resztkami toluenu), a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem i przy mieszaniu powietrzem zatężano roztwór dalej do uzyskania 150°C — uzyskany w ten sposób roztwór zawierał około 20% wagowych wody; podawano go na wyparkę ze spływem grawitacyjnym filmu cieczy o powierzchni 5 m^2 w strumieniu powietrza. Z wyparki odbierano stopione kwasy sulfonowe o zawartości 4% wagowych wody. Stopione kwasy poddawano granulacji.

Nadmiar toluenu odbierany był z wodą i z roztworem kwasu, a po uzdatnieniu i połączeniu z toluenem z ekstrakcji, zawracany był do procesu sulfonowania.

Przykład II. Proces prowadzono jak w przykładzie I z tą różnicą, że 93% kwas siarkowy podawano w ilości 0,51 mola na godzinę. Temperaturę w kolumnie utrzymywano na poziomie 110 — 120°C . Po odpędzeniu toluenu, dodaniu wody, wyekstrahowaniu sulfonów toluenem i zatężeniu do zawartości 20% wody, stężony wodny roztwór kwasu para-toluenosulfonowego poddano krystalizacji przez powolne ochłodzenie do temperatury 20°C , a następnie odwirowywano kryształy monohydratu.

Otrzymany monohydrat kwasu para-toluenosulfonowego zawierał małe ilości izomerów orto i meta, nie zawierał zaś zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w wodzie i etanolu.

Przesącz zawierał 60—68% kwasów sulfonowych, 1,5% kwasu siarkowego oraz wodę. Część przesączu zawracano do procesu zatężania w celu zwiększenia ilości monohydratu kwasu para-toluenosulfonowego w procesie krystalizacji.

Przykład III. Sulfonowanie prowadzono w kolumnie szklanej wypełnionej do wysokości 9 m pierścieniami porcelanowymi o wymiarach $15 \times 15 \times 2,5$ mm. Do kolumny od dołu wprowadzano pary

toluenu w ilości 6,52 kilomola na godzinę, na górę kolumny wprowadzano 0,32 kilomola na godzinę 100% kwasu siarkowego. Z dołu odbierano roztwór toluenowy kwasu para-toluenosulfonowego, z górą kolumny wyprowadzano pary toluenu z wodą. W kolumnie utrzymywano temperaturę 150°C . Uzyskano 98% konwersję kwasu siarkowego. Otrzymany 40% roztwór toluenowy kierowano do reaktora zbiornikowego, gdzie odpędzano toluen do zawartości 7%, po czym zatężony roztwór zmieszano z wodą w stosunku 1:0,2 a po oddzieleniu toluenu warstwę wodnego roztworu kwasu para-toluenosulfonowego poddano ekstrakcji toluenem, w stosunku wagowym roztworu do toluenu, jak 1:1,5, w celu wyekstrahowania sulfonów, w temperaturze 80°C . Po rozdzielaniu się warstw, wodny roztwór kwasu poddawano zatężeniu w reaktorze zbiornikowym, ogrzewając go do temperatury 130°C , a głębsze zatężenie uzyskano przez odpędzanie wody pod zmniejszonym ciśnieniem i mieszanie powietrzem przy ogrzewaniu do temperatury 150°C . Uzyskany w ten sposób roztwór zawierał około 15% wagowych wody; podano go na wyparkę ze spływem grawitacyjnym filmu cieczy o powierzchni 5 m^2 w strumieniu powietrza.

Z wyparki odbierano stopione kwasy sulfonowe o zawartości 5% wagowych wody. Stopione kwasy poddawano granulacji.

Przykład IV. Proces prowadzono jak w przykładzie III z tą różnicą, że 93% kwas siarkowy podawano na górę kolumny w ilości 0,28 kilomola na godzinę. Po odpędzeniu toluenu przemyciu wodą, wyekstrahowaniu sulfonów i zatężeniu do zawartości około 20% wody, stężony roztwór kwasu para-toluenosulfonowego poddano krystalizacji przez powolne ochłodzenie do temperatury 20°C .

Otrzymany monohydrat kwasu para-toluenosulfonowego zawierał małe ilości izomerów orto i meta, nie zawierał zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w wodzie i etanolu.

Przykład V. Sulfonowanie prowadzono w emaliowanej kolumnie z ogrzewanymi półkami talerzowymi o powierzchni 50 m^2 , od dołu kolumny wprowadzano opary toluenu, z góry kolumny wprowadzano 100% kwas siarkowy w ilości 0,38 kilomola na godzinę, z dołu kolumny odbierano toluenowy roztwór kwasu para-toluenosulfonowego, z góry kolumny odbierano opary toluenowe z wodą. Uzyskano 98% konwersję kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór kwasu para-toluenosulfonowego zawierał do 40% toluenu, kierowano go do reaktora zbiornikowego, gdzie odpędzano toluen do zawartości około 5%, po czym zatężony roztwór mieszano z wodą w stosunku wagowym 1:3, a po oddzieleniu toluenu, warstwę wodnego roztworu kwasu para-toluenosulfonowego poddano ekstrakcji toluenem w stosunku wagowym roztworu do toluenu, jak 1:0,25 w celu wyekstrahowania sulfonów, w temperaturze 15°C . Po rozdzielaniu faz wodny roztwór poddawano zatężaniu w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem ogrzewając do temperatury 130°C (w tych warunkach odbiera się wodę z resztkami toluenu), a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem i przy mieszaniu powietrzem zatężano roztwór dalej do uzyskania 150°C , uzy-

skany w ten sposób roztwór zawierał około 20% wagowych wody; podawano go na wyparkę ze spływem grawitacyjnym filmu cieczy o powierzchni 5 m² w strumieniu powietrza. Z wyparki otrzymywano stopione kwasy sulfonowe o zawartości 5% wagowych wody, które poddano granulacji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu para-toluenosulfonowego przez sulfonowanie par toluenu stosowanych w nadmiarze kwasem siarkowym, **znamienny tym**, że syntezę prowadzi się w jednostopniowym układzie gaz—ciecz, przy czym kwas siarkowy wprowadza się w postaci cienkiej warstewki, a toluen wprowadza się w nadmiarze w postaci gazu, przy stosunku molowym kwasu do toluenu, jak 1:10—60, produkt syntezy odbiera się w postaci roztworu toluenowego, który zatęża się, po

5 czym zatężone produkty reakcji miesza się z wodą w stosunku wagowym kwasu do wody 1:0,2—3 tak, aby po oddzieleniu kwasu para-toluenosulfonowego od innych związków organicznych wyekstrahować toluenem w temperaturze 15—80°C pozostałe zanieczyszczenia organiczne, stosując na jedną część wagową fazy wodnej 0,25—1,5 części toluenu, po czym ekstrakt toluenowy ewentualnie po poddaniu regeneracji zawraca się do syntezy, 10 natomiast z fazy wodnej odpędza się resztki toluenu, następnie wodny roztwór kwasu para-toluenosulfonowego poddaje się zatężaniu w strumieniu gazu, do uzyskania zatężonego roztworu wodnego, który poddaje się krystalizacji przez 15 wolne chłodzenie, a uzyskane kryształy kwasu para-toluenosulfonowego odwirowuje się lub odfiltrowuje i suszy, lub bez krystalizacji wodny roztwór kwasu poddaje się dalszemu zatężaniu, a następnie płatkowaniu albo granulacji.