

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Egz. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY 67 897

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,23/01

Zgłoszono: 31.XII.1966 (P. 130 334)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 143/24

Opublikowano: 19.VII.1973

UKD

Twórca wynalazku: Romuald Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania krystalicznego kwasu p-toluenosulfonowego z roztworu odpadkowego jaki pozostaje po oddzieleniu kwasu p-toluenosulfonowego w procesie sulfonowania toluenu np. według patentu polskiego nr 59 938. Roztwór ten zawiera głównie kwasy o- i m-toluenosulfonowe, kwasy toluenodwusulfonowe i trójsulfonowe oraz sulfony toluilenowe jak również kwas siarkowy i toluen, natomiast prawie nie zawiera kwasu p-toluenosulfonowego.

Wiadomo jest, że w procesie sulfonowania toluenu kwasem siarkowym lub oleum w temperaturze około 100°C, powstaje kwas p-toluenosulfonowy jedynie w ilości około 70% wydajności teoretycznej. Pozostała ilość stanowią substancje wymienione wyżej. Z takiej mieszaniny poreakcyjnej można wydzielić krystaliczny produkt na przykład według patentu polskiego nr 59 938 lub patentu NRF nr 1 160 433, jako jednowodzian kwasu p-toluenosulfonowego.

Według patentu NRF do roztworu posulfonacyjnego zawierającego mieszaninę izomerów kwasu toluenosulfonowego, ewentualnie łącznie z rozpuszczalnikiem inertnym, dodaje się wody w stosunku 0,3—0,76 moli na każdy mol mieszaniny izomerów, na skutek czego krystalizuje wodzian kwasu p-toluenosulfonowego. W roztworze pokryształizacyjnym pozostają inne izomery kwasu toluenosulfonowego. Po oddzieleniu od ługów macierzystych stanowi on gotowy produkt, podczas gdy

2

wymieniony roztwór pokryształizacyjny jest odpadem nie znajdującym zastosowania.

Według wynalazku udaje się przywrócić temu roztworowi pełną wartość użytkową poprzez wytwarzanie z niego kwasu p-toluenosulfonowego.

Mieszanina posulfonacyjna, z której według wymienionego patentu NRF można wydzielić monohydrat kwasu p-toluenosulfonowego posiada przykładowo następujący skład chemiczny: 17—20% kwasu o-toluenosulfonowego, 3—6% kwasu m-toluenosulfonowego i 70—80% kwasu p-toluenosulfonowego, 2—8% sulfonów, oraz kwasów toluenodwusulfonowych 0—3%.

Roztwór pokryształizacyjny, który jest źródłem dalszej wydajności kwasu p-toluenosulfonowego w sposobie według wynalazku, posiada przykładowo następujący skład chemiczny: kwasu o-toluenosulfonowego 45—60%, kwasu m-toluenosulfonowego 10—18% kwasów toluenodwusulfonowych 0—10%, sulfonu 0—25% oraz kwasu p-toluenosulfonowego 0—5%.

Niezależnie od wymienionych składników zarówno w pierwszym jak i w drugim roztworze mogą się znajdować kwas siarkowy i toluen.

Celem wynalazku jest przeprowadzenie wymienionego roztworu pokryształizacyjnego charakteryzującego się niską zawartością izomeru para, a jednocześnie wysoką zawartością izomeru orto, w roztwór zawierający wysoki procent kwasu

p-toluenosulfonowego przy niskim procencie kwasu o-toluenosulfonowego.

Wynalazek oparty jest na spostrzeżeniu, że kwasy toluenosulfonowe ogrzewane w temperaturze około 110°C i wyższej, same lub w obecności kwasu siarkowego, ulegają reakcji przesulfonowania lub izomeryzacji z wytworzeniem mieszaniny kwasów, w składzie których dominuje kwas p-toluenosulfonowy, chociażby nie było go w tej mieszaninie przed rozpoczęciem ogrzewania. Reakcję izomeryzacji kwasów toluenosulfonowych przyspiesza obecność kwasu siarkowego i toluenu.

Wynalazek umożliwia prowadzenie produkcji kwasu p-toluenosulfonowego w sposób cykliczny, zapobiegający stratom zarówno toluenu, jak też kwasu siarkowego.

Proces otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego z wykorzystaniem wynalazku przedstawia się następująco.

Kwas siarkowy miesza się z toluenem i ogrzewa w znany z patentu nr 59 938 sposób. Po zakończeniu reakcji, gdy zawartość kwasu p-toluenosulfonowego wynosi około 70%, powoduje się w znany sposób krystalizację tego produktu z mieszaniny poreakcyjnej i oddziela się go przez odwirowanie. Przesącz po tym produkcie, zawierający głównie kwas o-toluenosulfonowy oraz do 5% kwasu p-toluenosulfonowego, zwraca się do reaktora i bez dodawania jakichkolwiek dodatkowych surowców, ogrzewa się przez kilka godzin w temperaturze niższej od 110°C, przez co powoduje się przesulfonowanie i izomeryzację substancji zawartych w roztworze i ustala się ponownie skład procentowy równy w przybliżeniu 70% kwasu p-toluenosulfonowego i 30% innych produktów sulfonowania. Po spowodowaniu krystalizacji kwasu p-toluenosulfonowego i odwirowaniu go, zwraca się przesącz, który zawiera głównie izomer orto, a w którym zawartość kwasu p-toluenosulfonowego wynosi ok. 5%, ponownie do reaktora i ogrzewa się go tak samo jak poprzednio, co znów powoduje izomeryzację kwasów toluenosulfonowych z ponownym wytworzeniem kwasu p-toluenosulfonowego w ilości około 70% w mieszaninie poreakcyjnej. Sumaryczna wydajność uzyskanego krystalicznego produktu może więc przekroczyć 90% wydajności teoretycznej.

Przykład. 500 g czystego toluenu poddano reakcji sulfonowania za pomocą 180 g 96%-go kwasu siarkowego według patentu polskiego nr 59 938, uzyskując 160 g prawie białego jednorodnego kwasu p-toluenosulfonowego. Przesącz z wirówki umieszczono w kolbie z tym, że dołączono jeszcze nasadkę azeotropową. Ogrzewano w temperaturze wrzenia około dwóch godzin, odbierając w nasad-

ce azeotropowej około 9,5 ml wody, po czym ochłodzono nieco i mieszaninę wylano do parownicy, gdzie zastygła na masę krystaliczną z warstwą toluenu. Po rozdrobnieniu odwirowano osad, przemylając go toluenem z zawartością 4% metanolu. Po wysuszeniu w promieniowaniu podczerwonym, otrzymano 95 g jasno kremowego krystalicznego, jednowodnego kwasu p-toluenosulfonowego. Przesącz po tym osadzie oddzielony od cieczy z przemylania, posiadał następujący skład chemiczny w odniesieniu do produktów sulfonowania: kwas p-toluenosulfonowy 4%, kwas o-toluenosulfonowy 55%, kwas m-toluenosulfonowy 14%, kwasy toluenodwusulfonowe 19% oraz sulfony 6%. Pozostała ilość to substancje niezidentyfikowane. Roztwór ten umieszczono w kolbie jak wyżej i ogrzewając w temperaturze wrzenia przez dwie godziny, oddestylowano do nasadki azeotropowej 6 ml wody. Po ochłodzeniu do temperatury 30°C dodano do roztworu, mieszając dobrze 5,4 ml wody i wylano roztwór na parownicę, gdzie po pewnym czasie zastygł na masę o następującym składzie chemicznym w odniesieniu do produktów sulfonowania: kwas p-toluenosulfonowy 71%, kwas o-toluenosulfonowy 14%, kwas m-toluenosulfonowy 5%, kwasy toluenodwusulfonowe 1%, sulfony 8%, niezidentyfikowane 1%. Masę tę rozdrobniono i wymieszano z pozostałą na powierzchni warstwą toluenu i odwirowano kryształy, przemylając je toluenem. Po wysuszeniu produktu jak wyżej, otrzymano 57 g żółtego monohydratu kwasu p-toluenosulfonowego. Przesącz po tych kryształach z uwagi na jego małą ilość, dołączono do przesączy z innych szarż. W sumie otrzymano więc 312 g krystalicznego kwasu p-toluenosulfonowego, co wynosi około 90% wydajności teoretycznej. Ilość otrzymanego krystalicznego kwasu p-toluenosulfonowego zwiększono jeszcze bardziej, a mianowicie do 95% wydajności teoretycznej, kiedy to oddestylowano wszystkie roztwory powstałe przez przemylanie kryształów. Pozostałe 5% stanowiły straty czynnościowe, których nie udało się uniknąć.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego z odpadowego przesączy po oddzieleniu krystalicznego produktu sulfonowania toluenu, **znamienny tym**, że wymieniony roztwór ogrzewa się w temperaturze nie niższej od 110°C, ewentualnie z dodatkiem kwasu siarkowego i toluenu, tak długo, aż ustali się ponownie równowaga chemiczna charakteryzująca się zawartością około 70% kwasu p-toluenosulfonowego, po czym powoduje się krystalizację tego produktu w znany sposób.