



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204747
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 23 07 79
(21) (PV 5122-79)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 17/90

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 29 10 82

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob snižování množství odpadní kyseliny sírové z radikálních sulfonací a kondenzací

Vynález se týká způsobu snižování množství odpadní kyseliny sírové z radikálních sulfonací a kondenzací a jeho podstatou je působení odpadní kyseliny sírové jako sulfonačního činidla na snadno sulfonovatelné přísady s následujícím oddělením sulfoproduktů.

Při produkci organických sulfosloučenin sulfonací se vedle sledování vlastních výrobních parametrů — jako spotřeby surovin, energií, produktivity práce apod. — stává závažným ekonomickým a ekologickým problémem likvidace silně kyselých odpadů. Zvláště syntéza aromatických polysulfokyselin nebo sulfonovaných aromatických karboxylových kyselin, kde je nezbytná práce s nadbytkem radikálního sulfonačního činidla, je spojena s nesnadnou likvidací odpadů. Analogické problémy provázejí i výrobu sloučenin, kde je některým ze stupňů syntézy kondenzace v prostředí koncentrované až dýmové kyseliny sírové jako je tomu např. výrobě chinizarinu z ftalanhydridu a p-chlorfenolu.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že lze snížit množství odpadní kyseliny sírové z radikálních sulfonací a kondenzací tak, že se působí na reak-

ční směsi po radikálních sulfonacích nenasadno sulfonovatelných organických sloučenin charakterizovaných obecným vzorcem $A(H)_x$, kde $x=1$ až 4, A představuje atomové seskupení sloučeniny určené k sulfonaci, jejichž hlavními složkami jsou sulfokyseliny obecného vzorce $A(SO_3H)_x$ a zbytkové sulfonační činidlo anebo se působí na reakční směsi po kondenzacích prováděných v prostředí koncentrované až dýmové kyseliny sírové snadno sulfonovatelnou organickou sloučeninou obecného vzorce $B(H)_y$, kde $y=1$ nebo 2 a B představuje atomové seskupení charakterizující zvolenou přísadu, načež se jedna ze vzniklých sulfokyselin obecných vzorců $A(SO_3H)_x$ a $B(SO_3H)_y$ převede na sůl málo rozpustnou v konečných směsích, případně zředěných vodou a vyloučená sůl se mechanicky oddělí od roztoku druhé sulfokyseliny a ten se zpracuje známým způsobem.

Technický přínos vynálezu se opírá o poznatek, že zbytková kyselina sírová, jejíž účinnost se již vyčerpala pro danou radikální sulfonaci či kondenzaci, je schopná sulfonovat reaktivní sloučeniny, které lze přidat do systému a vzniklou směs sulfokyselin rozdělit po přidání vhodných solitvorných činidel, jejichž selektivním účinkem se pře-

vede některá ze vzniklých sulfokyselin na málo rozpustnou pevnou sůl.

Jako vhodná ilustrace nového způsobu mohou sloužit příklady sulfonací kyselin benzoové, ftalové, isoftalové, tereftalové či ftalanhydridu, kdy se zavádí sulfoskupina do molekuly nadbytkem dýmavé kyseliny sírové při teplotách až přes 200 °C. Vznikají reakční směsi obsahující vedle sulfokyselin i značné množství dýmavé kyseliny sírové. Po smísení těchto reakčních směsí např. s toluenem, xyleny, kumenem, pseudokumenem, indanem, tetra- či dekalinem, mezitylenem, durenem apod. proběhne sulfonace těchto reaktivních přísad. Přidá-li se ke konečné reakční směsi solitvorné činidlo jako např. některá z anorganických či organických sloučenin hořčíku (MgO , MgCO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ apod.) vyloučí se pevná krystalická hořečnatá sůl sulfokyselin vzniklých z přidaných uhlovodíků a tu lze mechanicky oddělit od roztoků sulfonovaných benzendikarboxylových kyselin, které se zpracují některým ze známých způsobů.

Podle tohoto vynálezu lze postupovat i tak, že se reakční směs získaná zmíněnou sulfonací benzenkarboxylových kyselin a některé z přísad zředí vodou, přidá se některá z anorganických či organických solí jako KCl , K_2CO_3 , K_2SO_4 , octan, mravenčan apod. anebo hydroxyd draselný, přičemž lze zvolit množství molově ekvivalentní obsažené dikarboxybenzensulfonové kyselině, vyloučí se pevná krystalická monodraselná sůl — např. kyseliny 4-sulfoftalové nebo 5-sulfoisofthalové, mechanicky se oddělí od roztoku obsahujícího sulfokyselinu přísady a ten se zpracuje některým ze známých způsobů.

Obdobně lze postupovat při přípravě benzenických a naftalenických polysulfokyselin spočívající v úsilovné sulfonaci benzenu či naftalenu nebo jejich derivátů.

Nový způsob snižování množství kyselých odpadů lze uplatnit i u kondenzačních reakcí prováděných v koncentrované nebo dýmavé kyselině sírové jako je tomu např. při výrobě chinizarinu z ftalanhydridu a p-chlorfenolu.

Z činidel vhodných pro selektivní tvorbu málo rozpustných solí jsou vedle uvedených anorganických či organických solí s jedno- či dvojmocnými kationty vhodné i organické báze jako anilin, toluidiny, xylydiny apod.

V případech, kde nejsou k dispozici rozpustnostní údaje o solích zpracovávaných sulfokyselin je výhodné provést selektivní srážení na modelové směsi. Ukazuje se, že pro uvedené technické požadavky často stačí již poměrně malé rozdíly v rozpustnostech sulfokyselin k selektivnímu srážení a oddělování. V případech kdy má rozpustnostní křivka solí sulfokyselin minimum v oblastech nižších acidit prostředí je výhodné před selektivním svážením zředit reakční směsi vodou; oddělení sulfoproduktů je potom dokonalejší.

Způsob snižování množství odpadů kyseliny sírové podle tohoto vynálezu má řadu výhod jako např.:

- část odpadu se využije k získání sulfoderivátů snadno sulfonovatelných sloučenin. Řada z nich má význam jako barvářské polotovary, má vlastnosti hydrotopních činidel, slouží jako tužidla v oboru lepidel a může být surovinou pro další deriváty. Popisovaný způsob získávání je ekonomicky výhodný.
- náklady spojené s likvidací zbytků odpadní H_2SO_4 se sníží,
- zpracování konečných reakčních směsí z radikálních sulfonací není nebezpečné jako dosud, kdy docházelo k bouřlivým exotermním reakcím a zpravidla bylo nezbytné použití ledu při ředění, což bylo energeticky náročné a ekonomicky nevýhodné.
- při použití nadbytku snadno sulfonovatelných přísad schopných vytvářet azeotrop s vodou (což je vlastností všech výše vyjmenovaných alkylaromátů) lze vést dodatečnou sulfonaci přísad až k bodu varu reakční směsi, oddestilovávat reakční vodu jako azeotrop a pro dodatečnou sulfonaci přísad využít téměř všechnu odpadní kyselinu sírovou. Získá se nakonec směs sulfokyselin s nadbytkem přidaného uhlovodíku, a ta se snadno zpracuje. Tato technologická alternativa je prakticky bez odpadů.

Příklad

Do sulfonátoru se napustí 300 kg 25%ního olea, načež se po částech přidá celkem 75 kg kyseliny isofthalové. Směs se za míchání zahřeje na 190 až 200 °C a na této teplotě udržuje po dobu 2 hodin. Potom se obsah sulfonátoru ochladí na 40 °C a za míchání se slabým proudem napustí 350 kg toluenu a reakční směs zahřeje k varu. Kondenzací destilátu se z něho oddělí voda a toluen se vrací do reaktoru. Celkem se vydestiluje kolem 40 l vody a nakonec i 95 kg toluenu. Získaná reakční směs, obsahující 108 kg kyseliny 5-sulfoisofthalové a 465 kg toluensulfokyselin, se napustí do kádě s 3000 l vody a po rozmíchání se k roztoku teploty 80–90 °C přidá 56 kilogramů MgO . Ochlazením vzniklého roztoku se vylučuje hrubě krystalická hořečnatá sůl toluensulfokyselin. Po dochlazení suspenze na 5 °C se pevný podíl oddělí odstředěním. Získá se tak 91 % hořečnaté soli kyseliny toluensulfonové a filtrát obsahující 106 kg kyseliny 5-sulfoisofthalové s malým množstvím hořečnaté soli kyseliny toluensulfonové. Z něho lze kyselinu 5-sulfoisofthalovou získat přímo některým ze známých způsobů anebo se získaný vodný roztok kyseliny 5-sulfoisofthalové vrátí do syntézy a použije se — místo vody — k ředění následující operace. Dosáhne se tak zvýšení koncentrace kyseliny 5-sulfoisofthalové v recirkulovaném roztoku a navíc se při dělení

sulfosložek příznivě projeví i podíl hořečnaté soli toluensulfonové kyseliny případně i nadbytek hořčíkového kationtu v systému. Recykl filtrátů lze provést i několikrát za

sebou. Z konečných koncentrovaných roztoků kyseliny 5-sulfoisoftálové lze provést izolaci produktu např. ve formě monosodné nebo monodraselné soli ve výtěžku až 90 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob snižování množství odpadní kyseliny sírové z radikálních sulfonací a kondenzací vyznačený tím, že se působí na reakční směsi po radikálních sulfonacích nesnadno sulfonovatelných organických sloučenin charakterizovaných obecným vzorcem $A(H)_x$, kde $x=1$ až 4 A představuje atomové seskupení sloučeniny určené k sulfonaci, jejichž hlavními složkami jsou sulfokyseliny obecného vzorce $A(SO_3H)_x$ a zbytkové sulfonační činidlo anebo se působí na reakční směsi po kondenzacích prováděných v prostředí koncentrované až dýmavé kyseliny sírové snadno sulfonovatelnou organickou sloučeninou obecného vzorce $B(H)_y$, kde $y=1$ nebo 2 a B představuje atomové seskupení charakterizující zvolenou přísadu, načež se jedna ze vzniklých sulfokyselin obecných vzorců $A(SO_3H)_x$ a $B(SO_3H)_y$ převede na sůl málo rozpustnou v konečných směsích, případně zředěných vodou a vyloučená sůl se mechanicky oddělí od roztoku druhé sulfokyseliny a ten se zpracuje známým způsobem.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se na reakční směsi s odpadní kyselinou sírovou působí nadbytkem snadno sulfonovatelné sloučeniny, která je schopna vytvářet azeotrop s vodou za varu reakční směsi a destilací se odhání reakční voda případně až do úplného vyčerpání kyseliny sírové, načež se vzniklé sulfokyseliny oddělí.
3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se na reakční směsi po sulfonaci přisadí působí hořečnatými sloučeninami jako např. kysličníkem, uhličitánem, chloridem, síranem, dusičnanem, octanem nebo mravenčanem, načež se oddělí vyloučená pevná hořečnatá sůl sulfokyseliny obecného vzorce $B(SO_3H)_y$.
4. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se na reakční směsi po radikální sulfonaci aromatických karboxylových kyselin či jejich anhydridů působí některou ze snadno sulfonovatelných přísad $B(H)_y$ a konečné reakční směsi, po případě zředěné vodou, se smísí se sloučeninami s kationty alkalických kovů v molekule, s výhodou s kationtem draslíku, načež se vyloučené monodraselné soli karboxylových aromatických sulfokyselin oddělí od roztoku $B(SO_3H)_y$.