



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.72 (P. 159702)

Pierwszeństwo: 22.12.71 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 30.10.73

Opis patentowy opublikowano: 15.11.77

MKP C07c 143/38

Int. Cl.² C07C 143/38

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania kwasów antrachinonosulfonowych lub ich roztworów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów antrachinonosulfonowych, lub ich roztworów, praktycznie wolnych od rtęci.

Sulfonowanie antrachinonu jest znane. Opisane jest ono na przykład w Encyklopedii chemii technicznej Ullmanna wydanie 3, tom 3, strona 666 i następane (1953 r.). Według tego sposobu, w którym stosuje się zwykle katalizatory tylko jeden raz, otrzymuje się roztwory kwasów antrachinonosulfonowych zawierających rtęć, jak również kwasy antrachinonosulfonowe zawierające rtęć i kwasy odpadowe zawierające rtęć, a tym samym ścieki zawierające rtęć.

Dalej znane jest także, że związki rtęciowe można wytrącać za pomocą dodania siarki lub związków siarkowych w podwyższonej temperaturze.

Jednak jak wynika z przykładów porównawczych (przykłady XIII i XIV) przy traktowaniu rozcieńczonych mieszanin sulfonowych otrzymuje się niezadowalające wyniki.

W sposobie według wynalazku pod określeniem kwasy antrachinonosulfonowe, rozumie się zwłaszcza kwas antrachinono-1-sulfonowy, kwas antrachinono-1,5-dwusulfonowy i kwas antrachinono-1,8-dwusulfonowy lub ich mieszaniny albo ich sole. Pod określeniem roztwory kwasów antrachinonosulfonowych rozumie się roztwory tych kwasów w kwasie siarkowym. A jako kwas siarkowy rozumie się rozcieńczony lub stężony kwas siarkowy w danym przypadku zawierający SO_2 .

2

Sposób według wynalazku polegający na tym, że antrachinon sulfonuje się w znany sposób kwasem siarkowym zawierającym SO_3 w obecności rtęciowych katalizatorów, w podwyższonej temperaturze, charakteryzuje się tym, że niezrozcieńczoną mieszaninę sulfonową traktuje się w temperaturze 100—180°C siarką lub nieorganicznymi albo organicznymi związkami siarki dwuwartościowej, a następnie ewentualnie po rozcieńczeniu wodą oddziela się powstałe w formie nierozpuszczalnej związki rtęci. Następnie z roztworu ewentualnie wyodrębni się w znany sposób kwasy antrachinonosulfonowe z praktycznie wolnych od rtęci roztworów, na przykład na drodze rozcieńczania cieczy macierzystej wodą lub przez dodanie soli sodowych lub potasowych takich jak NaCl lub KCl.

Korzystnie postępuje się tak, że po traktowaniu siarką względnie związkami nieorganicznymi lub organicznymi siarki dwuwartościowej mieszaninę sulfonową rozcieńcza się wodą i odsacza. Ewentualnie powtarza się traktowanie związkami siarki. W sposobie według wynalazku powstają praktycznie wolne od rtęci kwasy antrachinonosulfonowe (zawartość Hg na ogół wynosi < 10 ppm) i praktycznie bezrtęciowe ścieki.

Zawartość rtęci w ściekach w ilościach 100—300 ppm bez zastosowania sposobu według wynalazku spada w tej samej ilości ścieków do ilości 10 do < 1 ppm przy zastosowaniu sposobu według wynalazku.

Traktowanie stopionej masy sulfonacyjnej reagentami zawierającymi siarkę przeprowadza się w temperaturze 100°C—180°C. Czas trwania procesu wyniesi na ogół około 1/2—2 godzin.

Jako reagenty wchodzi w rachubę siarka lub przykładowo następujące związki nieorganiczne siarki dwuwartościowej: siarkowodor lub sole siarkowodoru, zwłaszcza sole z metalami alkalicznymi, sole amonowe lub metali ciężkich np. Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ZnS , CuS i FeS , polisiiarkowodory lub ich sole, związki chlorowców z siarką takie jak SCl_2 lub S_2Cl_2 , kwas tiosiarkowy lub jego sole, kwasy politionowe lub ich sole, także w formie tak zwanej cieczy Wackenrodera, kwas tiocyjanowy lub jego sole albo jego pochodne, np. dwurodan, azotki siarki lub ich pochodne, np. czteroazotek czterosiarki S_4N_4 lub imid siedmiosiarki S_7NH , związki siarki z fosforem takie jak P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_{10} , jak również kwasy tiofosforowe lub ich sole i wreszcie kwasy tiowęglowe lub ich pochodne, przykładowo tiofosgen, dwusiarczek węgla, tlenosiarczek węgla lub jego sole np. trójtiowęglan amonu.

Jako związki organiczne siarki dwuwartościowej stosuje się przykładowo estry wyżej opisanych tiokwasów np. estry kwasu dwutiofosforowego takie jak ester O-O-dwuetylowy kwasu dwutiofosforowego albo trójtiowęglan glikolu, jak również inne pochodne organiczne wyżej wymienionych związków takie jak ksantogeniany, merkaptany, np. monotioglikol $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, dwusiarczki lub wielosiarczki, alkilowe lub aryłowe tiomoczniki, tiokarbaminiany, tiosemikarbazyny, estry kwasu tiocyjanowego lub estry kwasu izotiocyanowego.

Szczególnie odpowiednio okazały się pochodne tionowe organicznych kwasów karboksylowych lub ich pochodne, np. kwas tiooctowy, amid kwasu tiooctowego (tioacetamid), tioformamid albo tiobenzamid. Odpowiednimi związkami są następnie heterocykle zawierające siarkę jak 2-tiouracyl, 4-tiouracyl, 2,4-dwutioracyl, lub kwas 2,4,6-trójtiocyjaurowy, bezwodnik kwasu tioftalowego lub 1,3,5-tritian.

Oczywiście mogą być zastosowane również mieszaniny wymienionych reagentów, lub można stosować różne reagenty po kolei. Ilość dodawanych reagentów zależy od ilości rtęci względnie związków rtęci w mieszaninie sulfonowej. Na ogół stosuje się reagenty w jedno- do pięciokrotnej ilości równoważnikowej wobec użytej ilości rtęci. Jednakże nadmiar reagentów nie wykracza poza zasygnalizowany sposób.

Z mieszaniny reakcyjnej sporządzonej sposobem według wynalazku można odsączyć całkowitą ilość rtęci, po rozcieńczeniu wodą. W poszczególnych przypadkach może być przy tym celowym uzupełnieniem wytrącania rtęci po rozcieńczeniu wodą za pomocą odpowiedniego reagenta, np. przy traktowaniu tiomocznikami nierozcieńczonej masy stopionej ewentualnie celowym może być potraktowanie rozrzedzonej masy kwasem fosforowym.

Ponieważ z reguły jako nierozpuszczalny związek rtęciowy wymieniony HgS ma tendencję do tworzenia roztworów koloidalnych, celowym jest ułatwienie sączenia przez zastosowanie odpowiednich środków pomocniczych np. węgla aktywnego,

żelu krzemionkowego, proszku azbestowego itp. Dalej może być wskazanym ze względów technicznych, po filtracji grubej, która przykładowo usuwa antrachinon wraz z główną ilością rtęci dodatkowe przeprowadzenie filtracji klarującej np. przez azbestowe płytki filtracyjne lub przez inne drobnoporowate materiały, ażeby w ten sposób oddzielić resztę związków rtęciowych od roztworów kwasów antrachinono-sulfonowych.

Usuwanie nierozpuszczalnych związków rtęci można także przeprowadzać innymi sposobami oddzielania cieczy od ciał stałych, na przykład na drodze odwirowania.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek. Wszystkie dane temperaturowe podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 100 ml 20% oleum, 0,84 g Hg_2SO_4 i 160 g antrachinonu sulfonuje się w ciągu 3 godzin w temperaturze około 120°C, następnie dodaje się 0,5 g tioacetamidu i poddaje dalszej reakcji w ciągu następnych 30 minut w temperaturze około 120°C. Stopioną masę rozcieńcza się 900 ml wody miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze rosy i nieprzereagowany antrachinon usuwa się w temperaturze 80°C na drodze przesączenia przez płytki Seitz K7 i przemywa 180 ml wody. Odsysuje się 76 g nieprzereagowanego antrachinonu zawierającego 6,5% rtęci jako HgS . W roztworze kwasu antrachinono-1-sulfonowego pozostaje 1 ppm rtęci.

Przykład II. Sulfonowanie przebiega analogicznie jak w przykładzie I. Zamiast tioacetamidu dodaje się 0,5 g siarki, otrzymuje się roztwór kwasu antrachinono-1-sulfonowego, zawierający 6 ppm Hg .

Przykład III. Jeżeli masę sulfonową potraktuje się 4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, zmniejsza się zawartość rtęci w roztworze kwasu antrachinono-1-sulfonowego do 14 ppm Hg .

Przykład IV. Sulfonowanie prowadzi się według przykładu I. Zamiast tioacetamidu dodaje się 4 ml kwasu tiooctowego, otrzymując roztwór kwasu antrachinono-1-sulfonowego, zawierający 0,3 ppm Hg .

Przykład V. Sulfonowanie przebiega sposobem opisanym w przykładzie I. Zamiast tioacetamidu stosuje się 1 g tiomocznika, po czym masę reakcyjną rozcieńczoną 900 ml wody poddaje się działaniu 5 ml 80% H_3PO_3 w ciągu 1 godziny w temperaturze rosy. Otrzymany roztwór kwasu antrachinono-1-sulfonowego zawiera 4 ppm Hg .

Przykład VI. Gdy po sulfonowaniu sposobem według przykładu I doda się zamiast tioacetamidu 0,5 g P_2S_5 , otrzymuje się roztwór kwasu antrachinono-1-sulfonowego o zawartości 0,5 ppm Hg .

Przykład VII. Sulfonuje się tak, jak opisano w przykładzie I i zastępuje tioacetamid 1 g P_2S_5 . Z roztworu kwasu antrachinono-1-sulfonowego (0,2 ppm Hg) wytrąca się sól w temperaturze 98—100°C za pomocą 180 ml 25% roztworu KCl , miesza w ciągu 30 minut, ochładza do temperatury 60°C, odsącza pod próżnią, przemywa roztworem 5% KCl i wysusza. Tak uzyskana w ilości 97 g sól potas-

wa kwasu antrachinono-1-sulfonowego zawiera 1 ppm Hg.

Przykład VIII. 100 ml 20% oleum, 0,84 g Hg_2SO_4 i 160 g antrachinonu poddaje się sulfonowaniu w ciągu 3 godzin w temperaturze 120°C, następnie rozcieńcza 900 ml wody nieprzereagowany antrachinon i odsąca w temperaturze 80°C i przemycza 180 ml wody. Do roztworu kwasu antrachinono-1-sulfonowego dodaje się 0,5 g P_2S_5 , ogrzewa w ciągu 1 godziny do orosienia i odsąca w temperaturze 80°C przez płytkę filtracyjną Seitz K7. Roztwór kwasu antrachinono-1-sulfonowego zawiera 40 ppm Hg. Jeśli zastąpi się P_2S_5 tioacetamidem w ilości 0,5 g, wówczas roztwór kwasu antrachinono-1-sulfonowego zawiera 52 ppm Hg.

Przykład IX. Do 180 ml 20% oleum i 70 ml 65% oleum dodano 2,5 g Hg_2SO_4 i 208 g antrachinonu i prowadzono sulfonację w ciągu 3 godzin w temperaturze 140°C. Po ochłodzeniu do temperatury 100°C traktuje się masę stopioną 2,5 g P_2S_5 i miesza w ciągu 30 minut w temperaturze 100°C. Stop odsąca się pod próżnią w temperaturze 90°C przez płytkę spiekaną G-3 i przemycza za pomocą 120 ml 78% kwasu siarkowego. Wyodrębniony w ten sposób kwas antrachinono-1,5-sulfonowy rozpuszcza się w 700 ml wody w temperaturze 100°C i przesąca w temperaturze 80°C przez płytkę filtracyjną Seitz K7.

Roztwór kwasu antrachinono-1,5-dwusulfonowego zawiera 2 ppm Hg. W soli sodowej kwasu antrachinono-1,5-dwusulfonowego, którą otrzymuje się przez wkraplanie 350 ml nasyconego roztworu NaCl w temperaturze 95°C do roztworu kwasu dwusulfonowego, odsączenie w temperaturze 75°C, przemycie 5% roztworem NaCl i wysuszenie, znajduje się 20 ppm Hg (wydajność 157 g).

Ciecz macierzysta (przesącz) otrzymana po filtracji przez płytkę spiekaną G3 zawiera kwas antrachinono-1,8-dwusulfonowy. Kwas rozcieńcza się za pomocą 800 ml wody w temperaturze 80°C przesąca pod próżnią przez płytkę filtracyjną K7. W roztworze znajduje się 200 ppm Hg. Sól potasową strąca się 30 ml 25% KCl w temperaturze 90—98°C, po czym odsąca w temperaturze 70°C i przemycza 5% roztworem KCl. Sól ta zawiera 260 ppm Hg (wydajność 96 g).

Gdy rozpuszczony w 800 ml wody kwas antrachinono-1,8-dwusulfonowy potraktuje się tioacetamidem w ilości 2,5 g i miesza w ciągu 30 minut w temperaturze 100°C, zmniejszy się wówczas zawartość rtęci do 3 ppm. W wysuszonej soli potasowej znajduje się 6 ppm Hg.

Przykład X. Do 180 ml 20% oleum wprowadza się 2,5 g siarczany rtęci (I) i 208 g antrachinonu. Następnie dodaje się 70 ml 65% oleum i ogrzewa mieszaninę reakcyjną przy ciągłym mieszaniu w ciągu 4 godzin, w temperaturze 140°C. Po oziębieniu do temperatury 120°C dodaje się 1,9 g tioacetamidu. Taką temperaturę utrzymuje się w ciągu 1/2 godziny, po czym wkrapla 26,7 ml wody. Mieszaninę reakcyjną z kolei ochładza się powoli do temperatury 90°C i odsąca na szklanej nuczy. Osad na nuczy przemycza się 120 ml 78% kwasu siarkowego.

Otrzymany jako pozostałość kwas antrachino-

no-1,5-dwusulfonowy rozpuszcza się w 700 ml wody. Po przesączeniu przez sączek Seitz K7 w temperaturze 95°C roztwór zawiera 6,5 ppm rtęci. W tej samej temperaturze wkrapla się 350 ml nasyconego roztworu soli kuchennej. Wytrąconą sól odsąca się w temperaturze 75°C, przemycza 6% obojętnym roztworem soli kuchennej i suszy. Wydajność wynosi 160 g. Sól sodowa kwasu antrachinono-1,5-dwusulfonowego zawiera 17 ppm rtęci.

Przesącz z kwasem siarkowym użytym do przemycania, zawierający kwas antrachinono-1,8-dwusulfonowy, rozcieńcza się 960 ml wody i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C. Po przesączeniu przez sączek Seitz K7 w temperaturze 100°C roztwór zawiera 0,1 ppm rtęci. W temperaturze 90—98°C wkrapla się 300 ml nasyconego roztworu chlorku potasu. Wytrąconą sól odsąca się pod próżnią na szklanej nuczy, w temperaturze 70°C, przemycza 5% obojętnym roztworem chlorku potasu i wysusza. Wydajność wynosi 93 g. Sól potasowa kwasu antrachinono-1,8-dwusulfonowego zawiera 0,3 ppm rtęci.

Przykład XI. Reakcję prowadzi się analogicznie jak w przykładzie X, z tym że zamiast tioacetamidu stosuje się 2,21 g pięciosiarczku fosforu. Otrzymany roztwór kwasu antrachinono-1,5-dwusulfonowego po przesączeniu przez sączek Seitz K7 zawiera 3,7 ppm rtęci, a wytrącona z niego sól sodowa kwasu antrachinono-1,5-dwusulfonowego zawiera 13 ppm rtęci. Wydajność wynosi 149 g. Rozcieńczony wodą roztwór kwasu antrachinono-1,8-dwusulfonowego po ogrzaniu do temperatury 100°C ratychmiast odsąca się przez sączek Seitz K7. Roztwór ten zawiera 55 ppm Hg, a przeprowadzony w sól potasową kwasu antrachinono-1,8-dwusulfonowego zawiera 200 ppm rtęci. Wydajność 92 g.

Natomiast jeśli przed rozcieńczeniem w wodzie do przesączenia z kwasem z przemycia zawierającego kwas antrachinono-1,8-dwusulfonowy doda się 1,1 g pięciosiarczku fosforu w temperaturze pokojowej i ponadto 960 ml wody, to roztwór po ogrzaniu do temperatury 100°C i przesączeniu przez sączek Seitz K7 zawiera tylko 0,9 ppm, a wytrącona sól potasowa kwasu antrachinono-1,8-dwusulfonowego zawiera 1 ppm rtęci.

Przykład XII. 100 ml 20% oleum, 0,84 g Hg_2SO_4 i 160 g antrachinonu miesza się i ogrzewa w ciągu 3 godzin w temperaturze 120°C. Następnie wkrapla się 150 ml wody, przy czym temperatura maksymalna nie powinna przekroczyć temperatury 150°C. Osad miesza się tak długo, aż powstałe grudki zostaną dobrze rozbite, po czym dodaje się 0,3 g P_2S_5 w temperaturze 120°C i taką temperaturę utrzymuje się przez 1 godzinę. Następnie rozcieńcza się masę reakcyjną 750 ml wody i ogrzewa w ciągu 1 godziny do orosienia. Oddziela się wytrącony nieprzereagowany chinon i klaruje otrzymany roztwór kwasu antrachinono-1-sulfonowego przez sączek z wkładką filtracyjną Seitz K7. Klarowny roztwór zawiera jeszcze 0,6 ppm Hg.

Przykład XIII. Do 180 ml 20% oleum i 70 ml 65% oleum wprowadza się 2,5 g siarczany rtęci (Hg_2SO_4). Następnie dodaje się 208 g antrachi-

nonu i ogrzewa mieszaninę reakcyjną w ciągu 3 godzin w temperaturze 140°C.

. Dodaje się 2,5 g P_2S_5 i utrzymuje się mieszaninę w ciągu 1 godziny w temperaturze 80°C. Do mieszaniny dodaje się 700 ml wody i w ciągu 30 minut miesza się w temperaturze 80–90°C, a następnie w temperaturze 80°C, przesącza się przez sączek Seitz K7. Roztwór macierzysty zawiera 910 ppm rtęci. Jeżeli P_2S_5 dodaje się w temperaturze podanej w tablicy zamiast w temperaturze 80°C, wówczas w roztworze macierzystym znajduje się rtęć o stężeniu podanym w poniższej tablicy.

Tablica

Temperatura w °C	Zawartość Hg (w ppm)
100	180
120	14
140	12
180	3

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasów antrachinono-sulfonowych praktycznie wolnych od rtęci lub roztworów kwasów antrachinonosulfonowych praktycznie wolnych od rtęci na drodze sulfonowania

antrachinonu kwasem siarkowym zawierającym SO_3 w obecności katalizatorów, w podwyższonej temperaturze, i zmniejszanie zawartości rtęci za pomocą siarki lub organicznych albo nieorganicznych związków siarki, **znamienny tym**, że nierozcieńczoną mieszaninę sulfonową traktuje się siarką lub nieorganicznymi albo organicznymi związkami dwuwartościowej siarki w temperaturze 100–180°C, a następnie ewentualnie po rozcieńczeniu wodą oddziela się związki rtęci znajdujące się w postaci nierozpuszczalnej i potem ewentualnie wyodrębnia się kwasy antrachinono-sulfonowe w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1., **znamienny tym**, że stosuje się kwasy tiokarboksylowe lub ich pochodne.

3. Sposób według zastrz., **znamienny tym**, że stosuje się tioacetamid.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związki fosforowo-siarkowe.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się P_4S_{10} .

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że najpierw nierozcieńczoną mieszaninę sulfonową traktuje się siarką albo związkami nieorganicznymi lub organicznymi siarki dwuwartościowej, po czym po rozcieńczeniu wodą traktuje się kwasem fosforowym.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako związek siarki dwuwartościowej stosuje się tiomocznik.