

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 31.XII.1966 (P 118 264)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 18.V.1970

Kl. 12 o, 23/01

MKP C 07 ~~XC~~

143/28

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego (Katedra
Chemii Organicznej), Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego, który posiada zastosowanie jako katalizator reakcji estyfikacji, polikondensacji i polimeryzacji a w związku z tym jako dodatek do chemoutwardzalnych tworzyw sztucznych i lakierów, do produkcji cyklokauczuku oraz jako odczynnik chemiczny.

We wszystkich tych przypadkach a w szczególności w przypadku zastosowania kwasu p-toluenosulfonowego jako odczynnika chemicznego czy jako dodatku do białych lub jasnych lakierów, powinien on wykazywać wysoką czystość, a kolor jego powinien być zbliżony do białego. Obecność w kwasie takich zanieczyszczeń jak np. sulfonów, pogarsza również jego rozpuszczalność.

Znany jest sposób otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego polegający na mieszaniu w stanie wrzenia nadmiaru toluenu z kwasem siarkowym lub oleum z równoczesnym dokładnym i całkowitym oddestylowaniem wody z układu, to jest zarówno wody obecnej w toluenie i kwasie siarkowym stanowiącym substraty jak również wody wydzielającej się w czasie reakcji sulfonowania. Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej prowadzi się tak długo, dopóki nie nastąpi całkowite prze-reagowanie kwasu siarkowego, co stwierdza się brakiem obecności jonów siarczanowych w mieszaninie reakcyjnej.

Następnie wprowadza się do mieszaniny poreakcyjnej określoną ilość wody w celu utworzenia

2

monohydratu kwasu p-toluenosulfonowego, który posiada zdolność wykrystalizowania z tej mieszaniny. Tak otrzymany produkt techniczny wymaga dodatkowego oczyszczenia przez rozpuszczenie w wodzie i wysycenie uzyskanego roztworu gazowym chlorowodorem. Ta ostatnia operacja jest bardzo uciążliwa technicznie z uwagi na znaczne właściwości korozyjne chlorowodoru.

Jedną ze znanych metod, w której eliminuje się oczyszczanie surowego kwasu p-toluenosulfonowego gazowym chlorowodorem jest sposób przedstawiony w opisie patentowym NRF nr 1160433, który polega na tym, że do bezwodnej i nie zawierającej kwasu siarkowego mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się 0,3—0,76 moli wody na każdy mol izomerycznej mieszaniny kwasów toluenosulfonowych, na skutek czego po ochłodzeniu do temperatury 30—80°C krystalizuje monohydrat kwasu toluenosulfonowego, który podlegał oddzieleniu od cieczy zawierającej toluen i izomeryczne kwasy toluenosulfonowe. Otrzymany produkt przemycia się wielokrotnie gorącym, nie mieszającym się z wodą rozpuszczalnikiem organicznym o temperaturze wrzenia 40—150°C.

Produkt otrzymany wymienionym sposobem zawiera znaczne ilości sulfonów i jest zabarwiony na kolor ciemny, brązowo-szary. Szczególnie ciemny kolor posiada produkt uzyskany z technicznego toluenu, zawierającego organiczne związki siarki.

Oprócz wymienionej wady omawiany sposób jest poza tym trudny do wykonania w sposób powtarzalny, gdyż wydajność krystalicznego produktu waha się w dużych granicach i zależy w znacznej mierze od ilości dodawanej wody do mieszaniny poreakcyjnej.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie jasnego, białego lub prawie białego kwasu p-toluenosulfonowego bezpośrednio z reakcji sulfonowania, bez stosowania chlorowodoru do rekrytalizacji, przy czym otrzymany produkt nie zawiera sulfonów; nawet jeżeli do reakcji zastosuje się toluen techniczny zawierający znaczne ilości zanieczyszczeń w postaci związków siarkowych takich jak np. tiotoluen.

Stwierdzono, że zasadniczą przyczyną powstawania wad produktu otrzymanego znanymi sposobami jest długie, trwające na ogół 5—15 godzin ogrzewanie w stanie wrzenia mieszaniny reakcyjnej, wynikające z założenia konieczności całkowitego oddestylowania wody. Chociaż postępowanie takie zapewnia całkowite przereagowanie kwasu siarkowego i otrzymany produkt nie zawiera jonów siarczanowych, to jednak zawiera on inne zanieczyszczenia, zabarwiające produkt.

Sposób według wynalazku opiera się na sulfonowaniu toluenu niedomiarem kwasu siarkowego, przy czym w trakcie procesu nie usuwa się tak jak dotychczas całej ilości wody z układu reakcyjnego. W procesie stosuje się 2—3 części wagowe toluenu na 1 część wagową kwasu siarkowego. Stwierdzono, że w warunkach tych reakcja zachodzi bardzo szybko i już po około pół godzinym wrzeniu ustala się równowaga pomiędzy trzema izomerami kwasu toluenosulfonowego a nieprzereagowanym toluenem i pewną ilością nieprzereagowanego kwasu siarkowego oraz wodą, której ilość zależy od wilgotności surowców wyjściowych jak też od ilości powstałych kwasów sulfonowych.

W reakcji tej wydziela się woda w ilości jeden mol na jeden mol przereagowanego kwasu siarkowego, czyli na jeden mol powstałej mieszaniny kwasów toluenosulfonowych. Reakcja ta może zachodzić bez oddestylowywania wody, chociaż czynność ta przesuwą równowagę reakcji w kierunku tworzenia się większych ilości kwasów sulfonowych (lepszy stopień przereagowania kwasu siarkowego). Stwierdzono, że wody nie należy oddestylowywać całkowicie i zbyt długo, gdyż powstają wówczas substancje barwne, sulfony i kwasy toluenodwusulfonowe.

Okazało się, że najkorzystniej jest oddestylować wodę pochodzącą z zawilgoconych surowców wyjściowych oraz około jedną trzecią tej ilości wody jaka powstała w reakcji sulfonowania, przy łącznym czasie destylacji nie przekraczającym trzech godzin. W celu uzyskania dobrej wydajności i jasnego produktu należy przed krystalizacją doprowadzić ilość wody do 0,9—1,1 moli wody na każdy mol kwasu toluenosulfonowego zawartego w mieszaninie poreakcyjnej. Warunek ten jest w zasadzie sam przez się spełniony, gdy ilość oddestylowanej z mieszaniny poreakcyjnej wody wynosi około 1/3 części molowych tej ilości wody, jaka tworzy się w reakcji sulfonowania.

Do reakcji sulfonowania toluenu sposobem według wynalazku można stosować zarówno techniczny stężony kwas siarkowy co najmniej 96%, jak również kilkuprocentowe oleum. W przypadku gdy reakcję sulfonowania prowadzi się przy użyciu oleum, to ilość jego można tak dobrać, aby zawarty w nim wolny trójtlenek siarki wiązał całkowicie wymienioną wyżej ilość wody.

W takim przypadku oddestylowanie wody z mieszaniny reakcyjnej staje się zbędne. Ponieważ w mieszaninie poreakcyjnej obecny jest kwas siarkowy i substancje barwne, toteż odwirowany surowy produkt wykazuje również ich obecność. Zanieczyszczenia usuwa się przemywając toluenem zawierającym 3—5% objętościowych niższych alkoholi alifatycznych jak alkohol metylowy, etylowy, propylowy lub izopropylowy, butylowy, lub amylo-

Obecność niższych alkoholi w roztworze myjącym ma na celu zwiększenie rozpuszczalności kwasów toluenosulfonowych, kwasu siarkowego i barwnych zanieczyszczeń. Przesącz po myciu produktu zbiera się oddzielnie i regeneruje przez destylację.

W przypadku stosowania jako produktu wyjściowego toluenu zanieczyszczonego znacznie związkami siarkowymi wskazane jest wstępne oczyszczenie tego substratu.

Toluen techniczny ogrzewa się przez 2—3 godziny w stanie wrzenia z małą, kilkuprocentową ilością stężonego kwasu siarkowego lub oleum, następnie chłodzi się i oddziela górną warstwę organiczną, którą stosuje się bezpośrednio do syntezy kwasu p-toluenosulfonowego sposobem według wynalazku.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o objętości jednego litra, wyposażonej w chłodnicę zwrotną z nasadką azeotropową i szybkoobrotowe mieszadło turbinkowe, znajdującej się na łaźni olejowej, wprowadza się 140 g 96% kwasu siarkowego czystego oraz 400 g toluenu czystego, po czym uruchamia mieszadło i ogrzewa łaźnię olejową do temperatury 150°C. Następuje energiczne wrzenie roztworu stanowiącego dobrze wymieszaną emulsję.

Ogrzewanie prowadzi się przez 2 godziny i w tym czasie odbiera 14 g wody, co oprócz wody wilgotnościowej surowców stanowi około 1/3 części molową wody, która mogła stechiometrycznie powstać w reakcji sulfonowania. Pozostałe 2/3 części tej wody, znajdującej się w mieszaninie poreakcyjnej, zapewniają powstawanie monohydratu kwasu p-toluenosulfonowego. Następnie roztwór chłodzi się do temperatury 70°C i wylewa do parownicy, gdzie zastyga na w miarę twardą masę krystaliczną z warstwą nieprzereagowanego toluenu na powierzchni. Po rozdrobnieniu osad odwirowuje się na małej wirówce koszonej przy szybkości 3000 obrotów na minutę i przemywa toluenem, zawierającym 3% objętościowych alkoholu etylowego.

Po wysuszeniu pod promieniówkami, uzyskuje się około 195 g prawie białego krystalicznego kwasu p-toluenosulfonowego o temperaturze topnienia 100—103°C.

Przykład II. Do kolby jak w przykładzie I wprowadza się 700 g toluenu technicznego i 30 g oleum 6%, po czym ogrzewa w temperaturze wrzenia 1 godzinę. Po wyłączeniu mieszadła, ochłodzeniu do temperatury około 50°C i po rozdzielaniu się warstw, warstwę toluenową przelewa się do innego naczynia, z którego następnie pobiera się toluen do syntezy kwasu toluenosulfonowego.

Dolną warstwę kwasową przelewa się do parownicy, w której po pewnym czasie zastyga na krystaliczną masę zawierającą obok kwasów toluenosulfonowych również smółki i żywice o zabarwieniu czarnym. Produkt ten odrzuca się, a oczyszczanie toluenu powtarza się jeszcze parokrotnie w tej samej aparaturze, biorąc każdorazowo po 700 g świeżego technicznego toluenu i po 30 g 6% oleum. 500 g oczyszczonego toluenu wprowadza się do kolby jak w przykładzie I i dodaje 200 g 6% oleum, po czym całość ogrzewa w temperaturze wrzenia, przez 2 godziny. Oleum wiąże 1/3 część molową wody powstającej w wyniku reakcji sulfonowania tak, że oddestylowywanie wody z mieszaniny poreakcyjnej jest niepotrzebne. Pozostałe 2/3 części wody wystarczają do utworzenia monohydratu kwasu p-toluenosulfonowego.

Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury 70°C i wylewa na parownicę, zawierającą

300 ml cieczy o składzie 3% objętościowych metanolu i 97% toluenu. Po pewnym czasie dolna warstwa zakrzepnie na masę krystaliczną, którą rozdrabnia się i odwirowuje, przemywając toluenem zawierającym 5% metanolu w ilości około 100 g. Po wysuszeniu uzyskuje się około 190 g prawie białego monohydratu kwasu p-toluenosulfonowego, o temperaturze topnienia 100—104°C, który dobrze nadaje się jako katalizator do jasnych lakierów chemoutwardzalnych i cyklokauczuku, a po przekrystalizowaniu z wody nadaje się do celów analitycznych jako odczynnik chemiczny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu p-toluenosulfonowego przez ogrzewanie w temperaturze wrzenia toluenu z niedomiarem kwasu siarkowego lub oleum, **znamienny tym**, że toluen ogrzewa się nie dłużej niż trzy godziny, albo z kwasem siarkowym oddestylowując wodę obecną w surowcach wyjściowych i nie więcej niż 1/3 część molową wody wywiązującej się w reakcji sulfonowania, albo z oleum bez oddestylowywania wody, przy czym ilość SO_3 w czynniku sulfonującym dobiera się tak, aby w czasie reakcji sulfonowania wywiązywało się nie więcej niż 2/3 części molowe wody, po czym wykryształizowany monohydrat kwasu p-toluenosulfonowego przemywa się świeżym toluenem zawierającym niższe alkohole alifatyczne, korzystnie w ilości 3—5% objętościowych.