



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206374

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 21 11 79

(21) (PV 7977-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 02 05 84

(51) Int. Cl.³

C 07 C 143/78

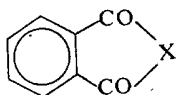
(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE,
HOLUB MIROSLAV prom. chem., OVČÁRY,
MACH KAREL, PARDUBICE

(54) Způsob parciální sulfonace sloučenin ftalanhydridu,
případně ftalimidu a zpracování reakčních směsí

Vynález se týká způsobu parciální sulfonace sloučenin obecného vzorce I



kde X je kyslík nebo seskupení $-NH$, tj. způsobu parciální sulfonace ftalanhydridu případně ftalimidu a zpracování reakčních směsí. Jeho podstatou je neúplná sulfonace anhydridu či imidu aduktem kysličníku sírového se substrátem při teplotách 150 až 250 °C a izolace produktů.

Je obecně známo, že sulfonace aromatických karboxylových kyselin, jejich anhydridů a amidů probíhá nesnadno. Při reakci ftalanhydridu s kysličníkem sírovým se dosáhne totální konverze během postupného uvádění kysličníku sírového do roztaveného ftalanhydridu za teploty 190 až 210 °C až po 66 h (lit.: Waldmann H., Schwenk E. Ann. 487, 287(1931)). Při práci s trojnásobným přebytkem kysličníku sírového a reakční teplotě 190 °C se zkrátí sulfonace na 10 h. Po-

užije-li se roztok SO_3 v kyselině sírové, je průběh sulfonací aromatických karboxylových kyselin, jejich anhydridů, amidů či imidů ještě liknavější a technické vedení procesu k totální sulfonaci vyžaduje vedle radikálních reakčních podmínek i značný nadbytek olea. Nepříznivými důsledky toho jsou: zamořování pracovního prostředí, zvýšení koroze v prostoru, zhoršení hygieny a bezpečnosti práce, relativně nízká kapacita výrobního zařízení, přičemž materiálové ztráty SO_3 nepříznivě ovlivňují bilanci a ekonomii procesu.

Dosavadní způsoby přípravy sulfoderivátů ftalanhydridu a ftalimidu se tedy jeví jako poměrně málo racionální vzhledem ke spotřebním normám surovin i k nákladům spojeným s likvidací značného nadbytku sulfonačního činidla v odpadech.

Podle tohoto vynálezu se provádí parciální sulfonace ftalanhydridu, případně ftalimidu a zpracování reakčních směsí tak, že se směšuje ftalanhydrid, případně ftalimid s dýmavou kyselinou sírovou či kysličníkem síro-

vým v molovém poměru nasazených ftalových derivátů a kysličníku sírového 1:0,2 až 1:1,2 a vzájemným působením při konečných teplotách 150 až 250 °C se provede parciální sulfonace, načež se přidávkem solitvorných činidel převedou přítomné sulfokyseliny — případně nezreagované sulfonacidní činidlo — na soli.

Vymezeným poměrem reagujících složek se dosáhne toho, že po smísení komponent vytvoří prakticky veškerý SO_3 — jako účinné sulfonacidní činidlo — adukt s ftalanhydridem či ftalimidem, takže se v průběhu zahřívání omezí tense SO_3 a tedy i jeho těkání z reakční směsi, což usnadňuje vedení procesu. Sulfonaci vzniká téměř výhradně 4-sulfoisomer. Při izolaci se sulfokyselina převádí na sulfonany, například málo rozpustný sulfonan draselný, takže se ze zředěné reakční směsi v tomto případě oddělí jako pevný podíl směs nezreagovaného ftalanhydridu, resp. ftalimidu a sulfonanu draselného. K převádění sulfokyseliny na sulfonan draselný je vhodná některá z běžných draselných sloučenin a to jak anorganických (například KOH , K_2CO_3 , KHCO_3 , KCl , K_2SO_4 , octan, mravenčan, vínan a podobně). Isolovaná směs ftalanhydridu, resp. ftalimidu se sulfonanem draselným se může rozdělit rozpouštěním ve vodě — s výhodou za tepla. Rozpuštěný sulfonan draselný se například filtrací oddělí od nerozpustného nezreagovaného podílu; zpracováním filtrátu se získá sulfonan draselný. Při zpracování reakčních směsí po sulfonaci dýmavou kyselinou sírovou nebo kysličníkem sírovým lze převádět sulfokyseliny i na jiné soli například sodné, amonné, hořečnaté, měďnaté, zinečnaté, hlinité, železnaté i železité, nikelnaté, chromité, manganaté a podobně a to buď známým postupem neutralizace anebo konverze, kde kation z přidané soli přechází na sulfoskupinu. Tak lze například po reakci ftalanhydridu s kysličníkem sírovým uvést do reaktoru proud amoniaku, čímž se získá směs produktů s nízkým obsahem anorganických solí. Posléze uvedený způsob se jeví jako nadějný pro případy přímého použití izolované směsi nezulfonovaného podílu se sulfonany a otevírá cestu k novým výrobním postupům v následných syntézách.

Výrazným ekonomickým a ekologickým přínosem nového způsobu sulfonace je ome-

zení kyselých odpadů a tedy i snížení nákladů na jejich likvidaci a případná možnost převedení výrobního procesu na technologii bezrozpuštědlovou a bezodpadovou. Další významná přednost postupu podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že nezreagovaný ftalanhydrid, resp. ftalimid — jako sloučeniny relativně nízkotající — umožňují případné transporty reakčních směsí po sulfonaci ve formě vícesložkové taveniny; je totiž známo, že totálními sulfonacemi při použití ekvivalentu sulfonacidního činidla se získají pevné vysokotající sulfokyseliny, které se velmi obtížně vyjímají z reakčního prostoru.

Příklad 1

7,4 g ftalanhydridu (0,05 mol) se smísí s 10,0 g dýmavé kyseliny sírové, obsahující 20 % SO_3 (což odpovídá 0,025 mol SO_3) a směs se zahřeje — v uzavřené skleněné rouře — na 230 °C a na této teplotě udržuje po dobu 3 hodin. Chromatografickou analýzou vzorku bylo zjištěno, že vzniklo 0,024 mol 4-sulfoderivátu a zůstalo 0,026 mol nezreagovaného podílu.

Reakční směs se nalije na 20 g ledu, k suspenzi se přidá 1,9 g KCl , rozmíchá a po 2 hodinách se odfiltruje pevný podíl. Po usušení při 80 °C se získá 11,2 g produktu, v němž bylo stanoveno 6,35 g monodraselné soli kyseliny 4-sulfoftalové a 4,30 g kyseliny ftalové.

Příklad 2

7,35 g ftalimidu (0,05 mol) se smísí s 10 g olea (20 % SO_3) a nechá se zreagovat jako u příkladu 1. Obdobně se zpracuje i získaná reakční směs. Nakonec se získá 10,9 g produktu, v němž je zastoupení složek — podle chromatografické analýzy — prakticky shodné jako u příkladu 1 s tím rozdílem, že jsou navíc obsažena nepatrná množství tří fluoroskujících nečistot, jež nebyly identifikovány.

Příklad 3

Do 1litrového, elektricky vyhřívaného kovového reaktoru, opatřeného kotvovým míchadlem a víkem, v němž je teploměrná jímka, trubka s manometrem a odvzdušněním, jeden pojistný a jeden napouštěcí jehlový ventil, se nasype 37,5 g šupinkového ftalanhydridu (2,5 mol) a nalije 302 g 59%

olea (tedy 2,2 moly SO_3), načež se reaktor uzavře a za míchání během 1 hodiny vyhřeje na 200°C a na této teplotě udržuje 3 hodiny. Max. přetlak $0,3\text{ MPa}$. Potom se prostřednictvím jehlového ventilu a odvodušnění na manometrové trubici prodouvá nad reakční směsí proud plynného amoniaku; rychlost uvádění NH_3 se reguluje tak, aby teplota nepřestoupila 90°C . Po ochlazení se vyjme z reaktoru 639 g kouskovitého produktu; dalších ca 100 g produktu ulpělo na aparatuře. Dle kvalitativní chromatografické analýzy obsahuje produkt 4-sulfoftalan amonný a malý podíl nezreagované kyseliny ftalové resp. její amonné soli.

Příklad 4

Do stejné aparatury jako u př. 3 se nasype $370,5\text{ g}$ šupinkového ftalanhydridu, reaktor se uzavře a otvorem pro pojistný ventil se přidá 160 g kapalného kysličníku sírového (získaného destilací z 53% ního olea). Napouštěcí otvor se uzavře našroubováním ventilu, načež se obsah za míchání zahřeje na 200°C a na této teplotě udržuje 3 hodiny. Potom se reakční směs zpracuje stejně jako u příkladu 3. Z reaktoru vyjmuto 482 g produktu (ca 50 g ulpělo na aparatuře). Složením se blíží produktu z příkladu 3.

Příklad 5

Do horizontálního reaktoru opatřeného šnekovým míchadlem vedeným téměř u stěny reaktoru se nasype $18,5\text{ kg}$ šupinkového ftalanhydridu a tenkým proudem přilije $15,1\text{ kg}$ 59% ního olea, načež se obsah za míchání zahřeje na 195 až 200°C a v tomto teplotním rozmezí se udržuje po dobu 4 hodin. Potom se nechá zchladit na 150°C a do reakčního prostoru se počne uvádět amoniak takovou rychlostí, aby teplota nepřestoupila 100°C . Během neutralizace se v reaktoru

vytvoří práškovitý sypký produkt. Získá se 33 kg surové amonné soli 4-sulfoftalové kyseliny s menším množstvím amonných solí kyseliny ftalové.

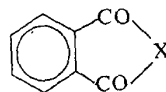
Příklad 6

Do reaktoru se nasype 185 g šupinkovitého ftalanhydridu a tenkým proudem přilije 151 g 59% ního olea, za míchání se směs zahřeje na 200°C a na této teplotě se udržuje 4 hodiny. Potom se obsah reaktoru ochladí na 60°C , nalije na 300 g ledu, přidá se 125 g krystalického octanu měďnatého a po rozmíchání se přidavkem amoniaku upraví pH na hodnotu $6,5$, načež se směs usuší – s výhodou rozptylováním do proudu horkého vzduchu. Získá se 395 g práškovitého produktu, v němž bylo stanoveno 275 g měďnaté soli kyseliny 4-sulfoftalové.

Některým z postupů nahoře uvedených lze získat soli s kationty zinku, hliníku, železa, niklu, chromu, manganu a podobně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob parciální sulfonace sloučenin obecného vzorce I



kde X je kyslík nebo seskupení $-\text{NH}$, vyznačený tím, že se směšují sloučeniny obecného vzorce I s dýmavou kyselinou sírovou či kysličníkem sírovým v molárním poměru $1:0,2$ až $1:1,2$ a vzájemným působením při teplotách 150 až 250°C se provede parciální sulfonace, načež se reakční směs zředí v hmotnostním poměru $0,5$ až 6 dílů vody či ledu na 1 díl směsi a přidavkem solitvorných činidel se převedou přítomné sulfokyseliny případně i nezreagované složky na soli.