



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 29.09.78 (P. 209948)

Pierwszeństwo: 30.09.77 Republika Federal-  
na Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1983

CZERNIA

Urzedu Patentowego  
Mk. 4. P. 1. 91 (1000)

Int. Cl.<sup>2</sup> C07D 333/54

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Frankfurt  
n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

## Sposób wytwarzania tionaftenu z kwasu tionaftenosulfonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tionaftenu przez rozszczepianie kwatu tionaftenosulfonowego.

Z opisu patentowego RFN nr 25 35 192 znane jest otrzymywanie tionaftenu przez rozszczepianie kwasu tionaftenosulfonowego przegrzaną parą wodną w temperaturze 120—140°C.

Tionaften, który tym sposobem otrzymuje się przy 70—80%-wym wzbogaceniu, w dalszym etapie oczyszczania przez destylację i krystalizację, uzyskuje się w postaci czystej.

Sposób ten jest jednak mało przydatny do technicznego otrzymywania tionaftenu, ponieważ proces rozszczepiania jest bardzo żmudny i związany z dużymi stratami, a tym samym pociąga znaczne koszty. Wskutek tego zakresy zastosowań dla tionaftenu i jego pochodnych /por. Franck, Collin, Steinkohlenteer, Springer Verlag 1968, str. 183/ nie mogły dotychczas osiągnąć praktycznego znaczenia.

Zadaniem wynalazku jest znalezienie nowego sposobu otrzymywania tionaftenu przez rozszczepianie kwasu tionaftenosulfonowego, który może być przeprowadzony w skali przemysłowej i oparty jest na prostej i taniej metodzie.

Zadanie to rozwiązano przez opracowanie sposobu według wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tionaftenu z kwasu tionaftenosulfonowego albo z mieszanin kwasów tionaftenosulfonowych,

2

które otrzymuje się przez częściowe sulfonowanie surowego naftalenu, na drodze rozszczepiania za pomocą pary wodnej w temperaturze 120—180°C, polegający na tym, że utrzymuje się stałą gęstość wodnego roztworu kwasu tionaftenosulfonowego podczas całego czasu trwania reakcji przez do-  
danie wody. Gęstość ta wynosi 1,07—1,40 g/cm<sup>3</sup>. Tworzący się tionaften oddziela się dopiero po zakończeniu reakcji rozszczepiania.

W przeciwieństwie do przyjętych dotychczas metod rozszczepiania za pomocą przegrzanej pary wodnej przy jednoczesnej azeotropowej destylacji otrzymanego tionaftenu nieoczekiwanie stwierdzono, że przy co najmniej takiej samej wydajności można stosować znacznie krótsze czasy reakcji, jeśli utrzymuje się gęstość wodnego roztworu kwasu tionaftenosulfonowego podczas całego czasu trwania reakcji na poziomie 1,07—1,40 g/cm<sup>3</sup>, a tworzącego się tionaftenu nie oddziela się przez azeotropową destylację z parą wodną, lecz dopiero po zakończeniu reakcji rozszczepiania. W ten sposób stwarza się sposób prosty do przeprowadzenia w skali technicznej. W przypadku wsadów przemysłowych okazało się, że przy konwencjonalnym rozszczepianiu za pomocą pary wodnej można np. oddzielić tylko około 15 kg tionaftenu za pomocą około dziesięciokrotnej ilości wody /w postaci ilości azeotropu na godzinę/. Oznacza to, że do rozszczepiania kwasu sulfonowego i destylacji w celu uzyskania jednej tony tionaftenu

trzeba by użyć około 70–80 godzin. Natomiast sposobem według wynalazku można otrzymać taką samą ilość w znacznie krótszym czasie (około 10 godzin/, ponieważ w tym sposobie nie jest potrzebna destylacja z parą wodną.

Sposób według wynalazku nadaje się również do otrzymywania tionaftenu z technicznego kwasu tionaftenosulfonowego, który można otrzymać po częściowym sulfonowaniu surowego naftalenu ze smoły z węgla kamiennego, np. według opisu patentowego RFN nr 25 35 192.

Dzięki temu istnieje możliwość otrzymania obok naftalenu o najwyższej czystości również tionaftenu w sposób prosty i użyteczny w skali przemysłowej.

Proces prowadzi się w zakresie gęstości 1,40 do 1,07 [g/cm<sup>3</sup>] i w temperaturze 120–180°C, przy czym wyższym gęstościom odpowiadają korzystnie niższe temperatury reakcji i na odwrót.

Wymieniony zakres gęstości odpowiada przy tym stężeniom, jakie występują zwykle w mieszaninach z sulfonowania, otrzymanych przez częściowe sulfonowanie surowego naftalenu, albo można je z nich otrzymać przez zagęszczanie.

Proces według wynalazku można prowadzić albo w sposób nieciągły /wsadami/ albo w sposób ciągły. Jeśli stosuje się sposób nieciągły, to proces prowadzi się korzystnie przy gęstości 1,30–1,4, w szczególności 1,30–1,33, pod chłodnicą zwrotną, w wyniku czego ustala się temperatura około 120–130°C, podczas gdy w przypadku prowadzenia procesu w sposób ciągły stosuje się gęstości około 1,22–1,07 w temperaturze 150–180°C, w szczególności 155–160°C, w reaktorze warstewkowym.

Przez kontrolowane dodawanie wody można w zasadzie utrzymać niezmienną pierwotną gęstość mieszaniny reakcyjnej, przy czym odchylenia wartości gęstości do  $\pm 0,04$  nie wpływają jeszcze zasadniczo na wynik.

Przykład I. W kolbie reakcyjnej, zaopatrzonej w mieszkadło, rurę wprowadzającą, termometr i chłodnicę zwrotną z odprowadzeniem destylacyjnym, umieszcza się 100 części technicznego kwasu tionaftalenosulfonowego o gęstości 1,33 g/cm<sup>3</sup> jaki można otrzymać sposobem według opisu patentowego RFN nr 25 35 192 przez zateżanie.

Po podgrzaniu do temperatury 120°C dodaje

się w ciągu 90 minut, mieszając, 50 części zimnej wody. Podczas egzotermicznego procesu rozszczepiania odparowuje 30 części wody z kolby reakcyjnej i skrapla się. Pod koniec rozszczepiania kwasu ustala się temperatura 125°C. Gęstość końcowa mieszaniny reakcyjnej wynosi 1,37 g/cm<sup>3</sup>. Po oziębieniu do temperatury około 30°C fazę olejową oddziela się w odstajniku i zubożętnia za pomocą wody i rozcieńczonego ługu. Otrzymuje się tionaften o temperaturze zestalania 24°C, o czystości 85%, z wydajnością 83% wydajności teoretycznej. Po przedestylowaniu i krystalizacji otrzymuje się 98–99%-wy tionaften.

Przykład II. Do reaktora warstewkowego, zamontowanego pionowo, z ogrzewaną częścią do ogrzewania wstępnego, wirnikiem z wycieraczkami piórowymi i odbieralnikiem do skraplania z odstojnikiem wprowadza się za pomocą urządzenia dozującego, w temperaturze reaktora 155–160°C, w sposób ciągły, techniczny kwas tionaftenosulfonowy, jaki otrzymuje się sposobem według opisu patentowego RFN nr 25 35 192. Kwas sulfonowy ma gęstość 1,07 g/cm<sup>3</sup>. Prędkość objętościowa cieczy wynosi 0,7 h<sup>-1</sup>.

Rozszczepianie kwasu sulfonowego rozpoczyna się po wejściu do reaktora prawie natychmiast, co przejawia się tworzeniem smugi na szklanej ścianie reaktora.

Po opuszczeniu reaktora oddziela się rozszczepiony surowiec w odstojniku. Dolną fazę tionaftenową zubożętnia się w kolumnie ekstrakcyjnej w sposób ciągły za pomocą rozcieńczonego ługu. Gęstość końcowa mieszaniny reakcyjnej wynosi 1,06 g/cm<sup>3</sup>.

Otrzymuje się 78%-wy tionaften o temperaturze zestalania 20°C, z wydajnością 92% wydajności teoretycznej, który przez destylację i krystalizację doprowadza się do czystości 98%.

Analogicznie jak w przykładzie I albo II otrzymuje się, przy zmianie warunków reakcji, wyniki zestawione w następującej tablicy.

RF oznacza rozszczepianie pod chłodnicą zwrotną, DS oznacza rozszczepianie w reaktorze warstewkowym i WD oznacza rozszczepianie z parą wodną przy jednoczesnej destylacji azeotropowej, podane dla porównania.

Tablica

| Materiał wyjściowy                  | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> | Warunki rozszczepiania |                                                  | Tionaften |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|-----------|
|                                     |                              | Temperatura            | Czas w minutach lub prędkość objętościowa cieczy | Wydajność |
| 1                                   | 2                            | 3                      | 4                                                | 5         |
| RF Kwas tionaftenosulfonowy, czysty | 1,33                         | 120                    | 180                                              | 80,0      |
|                                     | 1,33                         | 120                    | 180                                              | 81,8      |
|                                     | 1,33                         | 120                    | 180                                              | 82,5      |
|                                     | 1,33                         | 125                    | 60                                               | 71,1      |
| DS Kwas tionaftenosulfonowy, czysty | 1,22                         | 160                    | 0,7                                              | 81,5      |
|                                     | 1,15                         | 160                    | 0,7                                              | 85,2      |
|                                     | 1,15                         | 155                    | 0,7                                              | 86,1      |

| 1                                       | 2            | 3          | 4          | 5            |
|-----------------------------------------|--------------|------------|------------|--------------|
|                                         | 1,15<br>1,07 | 180<br>155 | 0,7<br>0,7 | 75,1<br>79,8 |
| WD Kwas tionaftenosulfonowy, czysty     | 1,33 *)      | 130        | 435        | 81,9         |
| WD Kwas tionaftenosulfonowy, techniczny | 1,33 *)      | 130        | 480        | 83,8         |
| RF                                      | 1,33         | 125        | 90/240     | 83,3         |
| DS Kwas tionaftenosulfonowy, techniczny | 1,07         | 155        | 0,7        | 92,1         |
|                                         | 1,07         | 155        | 0,7        | 91,6         |
|                                         | 1,07         | 160        | 0,7        | 91,8         |
|                                         | 1,07         | 180        | 0,7        | 72,9         |

\*/ wartości początkowe

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tionaftenu z kwasu tionaftenosulfonowego albo z mieszanin kwasów tionaftenosulfonowych, otrzymywanych przez częściowe sulfonowanie surowego naftalenu, na drodze rozszczepiania za pomocą pary wodnej, w temperaturze 120—180°C, **znamienny tym**, że do reakcji dodaje się wodę utrzymując stałą gęstość wodnego roztworu kwasu tionaftenosulfonowego podczas całego czasu trwania reakcji na poziomie 1,07—1,40 g/cm<sup>3</sup>, a tworzący się tionaften oddziela się dopiero po zakończeniu reakcji rozszczepiania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy gęstości mieszaniny reakcyjnej, wynoszącej 1,30—1,40 g/cm<sup>3</sup> w temperaturze 120—130°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w reaktorze warstewkowym.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy gęstości mieszaniny reakcyjnej, wynoszącej 1,07—1,22 g/cm<sup>3</sup>, w temperaturze 150—180°C, w szczególności 155—160°C.