

409876

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 125.

409876



Int. Cl. ² : _____ C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS
ANTRAQUINONSULFONICOS.-

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de ácidos antraquinonsulfónicos, prácticamente libres de mercurio, o bien soluciones de ácidos antraquinonsulfónicos en ácido sulfúrico, prácticamente libres de mercurio, así como las soluciones de

5,

409876



5. ácidos antraquinonsulfónicos en ácido sulfúrico, prácticamente libres de mercurio, y ácidos antraquinonsulfónicos, prácticamente libres de mercurio, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, entendiéndose por ácidos antraquinonsulfónicos, especialmente, el ácido antraquinon-1-sulfónico, ácido antraquinon-1,5-disulfónico y ácido antraquinon-1,8-disulfónico, así como sus mezclas, y por ácido sulfúrico el ácido sulfúrico diluido o concentrado, en caso dado conteniendo SO_3 , así como a un procedimiento para reducir el contenido en mercurio de las aguas residuales en la obtención de ácidos antraquinonsulfónicos por sulfonación de antraquinona con SO_3 , en presencia de catalizadores que contienen mercurio.

10. El procedimiento según la presente invención para la obtención de ácidos antraquinonsulfónicos, o bien de sus soluciones, se caracteriza porque antraquinona se sulfona con ácido sulfúrico conteniendo SO_3 en presencia de catalizadores, que contienen mercurio, en forma en sí conocida, a temperatura más elevada, la mezcla de sulfonación se trata a continuación, en caso dado después de diluir con agua, con azufre o un compuesto inorgánico u orgánico del azufre bivalente y a continuación, en caso dado después de diluir con agua, se separan los compuestos de mercurio, presentes en forma insoluble (especialmente HgS), y en caso dado se separa por filtración la antraquinona sin reaccionar y, a continuación, de las soluciones prácticamente libres de mercurio se aíslan los ácidos antraquinonsulfónicos en forma conocida, por ejemplo, diluyendo la fusión con agua o adición de sales sódicas o potásicas, tales como NaCl ó KCl . Se trabaja preferentemente efectuando el tratamiento con azufre o bien con
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



los compuestos inorgánicos u orgánicos del azufre bivalente, en la mezcla de sulfonación sin diluir y después de este tratamiento se diluye con agua y se filtra. En caso dado se repite el tratamiento con los compuestos de azufre.

5. La sulfonación de la antraquinona se efectúa en forma conocida (véase Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 3ª edición, tomo 3, pág. 666 y s. (1953)).
- Según este procedimiento, en el cual los catalizadores generalmente solo se emplean una sola vez, se obtienen soluciones conteniendo mercurio de ácidos antraquinonsulfónicos, así como ácidos antraquinonsulfónicos conteniendo mercurio y ácidos residuales conteniendo mercurio y, por lo tanto, aguas residuales conteniendo mercurio.
10. Por el contrario según el procedimiento de la presente invención se obtienen ácidos antraquinonsulfónicos prácticamente libres de mercurio (contenido en Hg por lo general < 10 ppm) y aguas residuales prácticamente libres de mercurio.
15. El contenido en Hg de las aguas residuales se reduce desde aproximadamente 100 - 300 ppm, sin la aplicación del procedimiento de la presente invención, con una cantidad de agua residual mantenida igual, aproximadamente a 10 a < 1 ppm, después de la aplicación del procedimiento de la presente invención. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, también un procedimiento para reducir el contenido en mercurio de los ácidos residuales o aguas residuales en la obtención de ácidos antraquinonsulfónicos por sulfonación de antraquinona con ácido sulfúrico conteniendo SO_3 en presencia de catalizadores que contienen mercurio, que se caracteriza porque las mezclas de sulfonación, en caso dado después de diluir con agua, se tratan a temperatura elevada con
- 20.
- 25.
- 30.

409876

- 4 -



azufre o compuestos inorgánicos u orgánicos del azufre bivalente y a continuación, preferentemente después de diluir con agua, se separa por filtración de los compuestos de mercurio insolubles formados, y los ácidos sulfónicos se aislan en forma conocida.

5.

El tratamiento de la fusión de sulfonación con los reactivos, que contienen azufre, se efectúa a temperaturas comprendidas entre unos 20°C y 180°C, preferentemente entre 70°C y 150°C.

10.

La duración del tratamiento es por lo general entre 1/2 y 2 horas.

15.

Como reactivos entran en consideración: azufre, así como, por ejemplo, los siguientes compuestos inorgánicos del azufre bivalente sulfuro de hidrógeno así como las sales del sulfuro de hidrógeno, especialmente las sales alcalinas, amónicas y de metales pesados, por ejemplo, Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ZnS , CuS , y FeS ; los polisulfuros de hidrógeno y sus sales, los halogenosulfatos, tales como SCl_2 ó S_2Cl_2 , el ácido tiosulfúrico y sus sales, los ácidos politiónicos y sus sales, tam-

20.

bién en forma de los llamados "líquidos de Wackenroder", ácido tiociánico y sus sales y derivados, por ejemplo, diródano, nitruros de azufre y sus derivados, por ejemplo, tetranitruro de tetrasulfuro S_4N_4 ó imida heptasulfúrica S_7NH , compuestos de azufre-fósforo tales como P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} , así como ácidos tiofosfóricos y sus sales y finalmente los ácidos tiocarbónicos y sus derivados, por ejemplo, tiofosgeno, sulfuro carbónico, oxisulfuro de carbono y sus sales, por ejemplo, amoniotritocarbonato.

25.

30.

Como compuestos orgánicos del azufre bivalente entran, por ejemplo, en consideración: primeramente los ésteres

409876



- de los tioácidos arriba descritos, por ejemplo, ésteres del ácido ditiofosfórico, tales como ditiofosfato de O,O-dietilo o glicoltritiocarbonato, así como otros derivados orgánicos de los compuestos arriba descritos, tales como xantogenatos, mercaptanos, por ejemplo, monotioglicol $H-S-CH_2CH_2-OH$, disulfuros ó polisulfuros, tioureas alquiladas o ariladas, tiouretanos, tiosemicarbazidas, éster de ácido tiociánico y éster de ácido isoticiánico. Han demostrado ser especialmente adecuados los tioderivados de ácidos carboxílicos orgánicos y sus derivados, por ejemplo, ácido tioacético, tioacetamida, tioformamida o tiobenzamida. Compuestos adecuados son, además, los heterociclos sulfurados, tales como 2-tiouracilo, 4-tiouracilo, 2,4-ditiouracilo o ácido 2,4,6-tritiocianúrico, anhídrido de ácido tioftálico o 1,3,5-tritiano.
5. Naturalmente, también se pueden emplear las mezclas de los reactivos mencionados o se pueden emplear consecutivamente diferentes reactivos. La cantidad de los reactivos a emplear depende de la cantidad de mercurio o bien de los compuestos de mercurio existentes en la mezcla de sulfonación.
10. Por lo general se emplean los reactivos en una cantidad desde una a cinco veces equivalente de la cantidad de mercurio. Un exceso de reactivos no influencia sin embargo desfavorablemente al procedimiento.
15. De la mezcla de reacción tratada según el procedimiento se puede separar todo el mercurio por filtración después de diluir con agua. En casos individuales puede ser conveniente completar la precipitación del mercurio, después de diluir mediante un reactivo adecuado, por ejemplo efectuando a continuación al tratamiento de la fusión sin diluir con tioureas, convenientemente, un tratamiento de la fusión diluí-
- 20.
- 25.
- 30.

409876

- 6 -



da con ácido fosfórico.

5. Como el HgS, presente por regla general como compuestos de mercurio insoluble, tiende a la formación de soluciones coloides, puede ser conveniente facilitar la filtración mediante empleo de agentes auxiliares de la filtración adecuados, por ejemplo, mediante carbón activo, kieselgur, polvo de amianto o similares. Además, por razones técnicas, puede ser conveniente efectuar después de una filtración basta, que por ejemplo elimina la antraquinona con la cantidad principal del mercurio, una filtración fina, por ejemplo a través de placas de filtro que contienen amianto u otros materiales de poros finos y con ello eliminar el resto de los compuestos de mercurio de las soluciones de los ácidos antraquinon-sulfónicos. La eliminación de los compuestos de Hg insolubles se puede efectuar también mediante otros procedimientos para la separación de sólidos-líquidos, por ejemplo, por centrifugación.

En todas las indicaciones de temperatura se trata de 20°C.

20. Ejemplo 1

- 100 cc de oleúm al 20 %, 0,84 g de Hg_2SO_4 y 160 g de antraquinona se sulfonan durante 3 horas a 120°C; a continuación se agregan 0,5 g de tioacetamida y se sigue tratando durante 30 minutos a 120°C. La fusión se diluye entonces con 900 cc de agua, se sigue agitando durante 1 hora a temperatura de reflujo y la antraquinona sin sulfonar se retira a 80°C por filtración a través de placas de filtro Seitz K7 y se lava ulteriormente con 180 cc de agua. Se recuperan 76 g de antraquinona que contiene un 6,5 % de mercurio como HgS.
30. En la solución del ácido antraquinon-1-sulfónico quedan 1 ppm



de Hg.

Ejemplo 2

5. La sulfonación se efectúa de modo análogo al del ejemplo 1. Si en lugar de la tioacetamida se emplean 0,5 g de azufre, se obtiene una solución de ácido antraquinon-1-sulfónico que contiene 6 ppm de Hg.

Ejemplo 3

10. Al tratar de fusión sulfonada con 4 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se reduce el contenido en Hg en la solución del ácido antraquinon-1-sulfónico a 14 ppm de Hg.

Ejemplo 4

15. La sulfonación se efectúa como en el ejemplo 1. Si en lugar de la tioacetamida se emplean 4 cc de ácido tioacético se obtiene una solución de ácido antraquinon-1-sulfónico que contiene 0,3 ppm de Hg.

Ejemplo 5

20. La sulfonación se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 1. Si en lugar de la tioacetamida se emplea 1 g de tiourea y a continuación se trata la fusión diluida con 900 cc de agua con 5 cc de H_3PO_3 al 80% durante 1 hora a temperatura de reflujo, se obtiene una solución de ácido antraquinon-1-sulfónico con 4 ppm de Hg.

Ejemplo 6

25. Si en la sulfonación según el ejemplo 1, en lugar de la tioacetamida se emplean 0,5 g de P_2S_5 entonces se obtiene una solución de ácido antraquinon-1-sulfónico que contiene 0,5 ppm de Hg.

Ejemplo 7

30. Se sulfona como se ha descrito en el ejemplo 1 y la tioacetamida se sustituye por 1 g de P_2S_5 .

409870

- 8 -

409876



5. La solución de ácido antraquinon-1-sulfónico (0,2 ppm de Hg) se precipita a 98-100°C con 180 cc de solución de KCl al 25 %, se sigue agitando durante 30 minutos, se deja enfriar a 60°C, se separa por succión, se lava con solución al 5 % de KCl y se seca. Los 97 g de antraquinon-1-sulfonato de potasio obtenidos contienen 1 ppm de Hg.

Ejemplo 8

10. 100 cc de oleúm al 20 %, 0,84 g de Hg_2SO_4 y 160 g de antraquinona se sulfonan durante 3 horas a 120°, a continuación se diluye con 900 cc de agua y la antraquinona no sulfonada se separa por filtración a 80°C y se lava con 180 cc de agua. A la solución de ácido antraquinon-1-sulfónico se agregan 0,5 g de P_2S_5 , se calienta durante 1 hora bajo reflujo y a 80° se filtra a través de placas de filtro Seitz K7. La solución del ácido antraquinon-1-sulfónico contiene 40 ppm de Hg.
15. Sustituyendo en este ejemplo el P_2S_5 por 0,5 g de tioacetamida se obtiene una solución del ácido antraquinon-1-sulfónico que contiene 52 ppm de Hg.

Ejemplo 9

20. En 180 cc de oleúm al 20 % y 70 cc de oleúm al 65 % se introducen 2,5 g de Hg_2SO_4 y 208 g de antraquinona y se sulfona durante 3 horas a 140°C. Después de enfriar a 100°C se mezcla la fusión con 2,5 g de P_2S_5 y se agita durante 30 minutos a 100°C. La fusión se pasa por succión, a 90°C, a través de una frita G3 y se lava con 120 cc de H_2SO_4 al 78 %.
25. El ácido antraquinon-1,5-disulfónico, así aislado, se disuelve en 700 cc de agua a 100°C y a 80°C se filtra a través de una placa de filtro Seitz K7. La solución de ácido antraquinon-1,5-disulfónico contiene 2 ppm de Hg.

30. En la sal sódica del ácido antraquinon-1,5-disulfó-



5. nico, que se obtiene por goteado de 350 cc de solución saturada de NaCl a 95°C a la solución del ácido disulfónico, separación por succión a 75°C y lavado con solución al 5 % de NaCl así como secado, se encuentran 20 ppm de Hg (rendimiento 157 g).
- La lejía madre obtenida después de la filtración a través de la frita G3 contiene ácido antraquinon-1,8-disulfónico. El ácido se diluye con 800 cc de agua y a 80°C se succiona a través de una placa de filtro K7.
10. En la solución están contenidos 200 ppm de Hg. La sal potásica se obtiene por precipitación con 300 cc de KCl al 25 % a 90-98°C, separación por succión y lavado con solución de KCl al 5 %. Esta contiene 260 ppm de Hg (rendimiento 96 g).
15. Si el ácido antraquinon-1,8-disulfónico disuelto en 800 cc de agua se somete a un tratamiento ulterior con tioacetamida agregando 2,5 g y agitando durante 30 minutos a 100°C se reduce el contenido en Hg a 3 ppm. En la sal potásica secada se encuentran entonces 6 ppm de Hg.
20. Ejemplo 10
- En 180 cc de oleúm al 20 % se introducen 2,5 g de sulfato de mercurio (I) y 208 g de antraquinona. Después de agregar 70 cc de oleúm al 65 % se calienta la mezcla de agitación, bajo agitación durante 4 horas a 140°C. A continuación se agrega, después de enfriar a 120°C 1,9 g de tioacetamida. Esta temperatura se mantiene durante media hora. Después se gotean 26,7 cc de agua. Se enfría entonces lentamente la mezcla de reacción a 90°C y se pasa por succión a través de un filtro de vidrio. La torta de filtración se lava con 120 cc de ácido sulfúrico al 78 %.
- 25.
- 30.

409876

- 10 -



5. El ácido antraquinon-1,5-disulfónico obtenido como residuo se disuelve en 700 cc de agua. Después de filtrar a través de un filtro de Seitz K7 a 95°C contiene la solución 6,5 ppm de mercurio. A la misma temperatura se gotean 350 cc de solución saturada de sal común. La sal precipitada se separa por succión a 75°C, se lava neutro con solución al 6 % de sal común y se seca. Rendimiento: 160 g. El antraquinon-1,5-disulfonato de sodio contiene 17 ppm de mercurio.

10. El filtrado con el ácido de lavado, que contiene el ácido antraquinon-1,8-disulfónico se diluye con 960 cc de agua y se agita durante 2 horas a 100°C. Después de filtrar a través de un filtro Seitz K7 a 100°C contiene una solución 0,1 ppm de mercurio. A 90-98°C se gotean 300 cc de solución de cloruro potásico. La sal precipitada se pasa por succión a través un filtro de vidrio, se lava neutro con solución al 5 % de cloruro potásico y se seca. Rendimiento: 93 g. El antraquinon-1,8-disulfonato de potasio contiene 0,3 ppm de mercurio.

15. Ejemplo 11

20. Si en el ejemplo 10 en lugar de tioacetamida se emplean 2,24 g de pentasulfuro de fósforo, entonces contiene la solución del ácido antraquinon-1,5-disulfónico después de filtrar a través de un filtro Seitz K7 3,7 ppm, el antraquinon-1,5-disulfonato de sodio de él precipitado 13 ppm de mercurio. Rendimiento: 149 g.

25. La solución del ácido antraquinon-1,8-disulfónico diluida con agua se pasa, después de calentar a 100°C, inmediatamente a través del filtro Seitz K7. Contiene entonces 55 ppm, el antraquinon-1,8-disulfonato de potasio precipitado de él, 200 ppm de mercurio. Rendimiento: 92 g.

30.



- Si, por el contrario, antes de diluir con agua en el filtrado con el ácido de lavado, que contiene el ácido antraquinon-1,8-disulfónico, a temperatura ambiente, se agregan 1,1 g de pentasulfuro de fósforo y a continuación se gotean 960 cc de agua, entonces se obtiene una solución que después de calentar a 100°C y filtrar a través de filtros Seitz K7 solamente contiene 0,9 ppm, el antraquinon-1,8-disulfonato de potasio, precipitado de ella, 1 ppm de mercurio.
- Ejemplo 12
10. Se mezclan 100 cc de oleúm al 20 %, 0,84 g de Hg_2SO_4 y 160 g de antraquinona y durante 3 horas se calienta a 120°C. Se gotean 150 cc de agua con lo que la temperatura no debe sobrepasar 150°C como máximo, el preparado se agita entonces hasta que los grupos eventualmente formados se hayan vuelto a disolver, a 120°C se agregan 0,3 g de P_2S_5 y la temperatura se mantiene durante 1 hora a 120°C, después de diluye con 750 cc de agua y se calienta durante 1 hora el reflujo. La quinona sin reaccionar se separa y la solución del ácido antraquinon-1-sulfónico obtenida se clarifica a través de una placa de filtro Seitz K7 y contiene entonces sólo 0,6 ppm de mercurio.
- 15.
- 20.
- N O T A
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 22 de Diciembre de 1.971, bajo el número P 21 63 674.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
- 30.

Ag

409876

- 12 -



5. conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS ANTRAQUINON-SULFONICOS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la obtención de ácidos antraquinonsulfónicos, prácticamente libres de mercurio, caracterizado porque se sulfona antraquinona con ácido sulfúrico que contiene SO_3 en presencia de catalizadores conteniendo mercurio, a temperatura elevada, la mezcla de sulfonación se trata a continuación, en caso dado después de diluir con agua, con azufre o un compuesto inorgánico u orgánico del azufre bivalente y a continuación, en caso dado después de diluir con agua, se separan los compuestos de mercurio presentes en forma insoluble y, a continuación, los ácidos antraquinonsulfónicos se aislan en forma conocida.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de soluciones de ácidos antraquinonsulfónicos, prácticamente libres de mercurio, se sulfona antraquinona con ácido sulfúrico, que contiene SO_3 , en presencia de catalizadores que contienen mercurio a temperatura más elevada, la mezcla de sulfonación se trata a continuación, en caso dado después de diluir con agua, con azufre o un compuesto inorgánico u orgánico del azufre bivalente y, a continuación, en caso dado después de diluir con agua, se separan los compuestos de mercurio presentes en forma insoluble.
20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento se efectúa a unos 70 -
25. 100°C.
- 30.

Be



- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trabaja con los ácidos tiocarboxílicos o sus derivados.
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se trabaja con tioacetamida.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trabaja con compuestos de fósforo-azufre.
10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se trabaja con P_4S_{10} .
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque primeramente se trata la mezcla de sulfonación sin diluir con azufre o compuestos inorgánicos u orgánicos del azufre bivalente y, a continuación, después de diluir con agua, se sigue tratando con ácido fosforoso.
15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho compuesto del azufre bivalente es tioúrea.
- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el tratamiento con azufre o bien los compuestos inorgánicos u orgánicos del azufre bivalente se efectúa en fusión de sulfonación sin diluir.
20. 11.- Procedimiento para la obtención de ácidos antraquinonsulfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 DIC. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmado: L. Costa Fernández