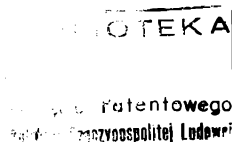


C109 29/12



POŁSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44842

Kl. 23 b, 1/05

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej*)
Blachownia Śląska, Polska

Sposób rafinowania węglowodorów nasyconych naturalnych i syntetycznych (o liczbie bromowej nie większej niż 10), przeznaczonych do otrzymywania środków powierzchniowo-czynnych

Patent trwa od dnia 13 kwietnia 1960 r.

Podstawowym czynnikiem, decydującym o przebiegu procesu syntezy związków powierzchniowo-czynnych na drodze chlorowania czy też chlorosulfonowania węglowodorów, jest odpowiednia jakość produktu wyjściowego. Jak wykazały doświadczenia, najdokładniejsze nawet oczyszczenie za pomocą klasycznych czynników rafinacyjnych, jak kwas siarkowy, oleum, silicagel, czy ziemia odbarwiająca nie jest w stanie, w większości przypadków zapewnić uzyskanym preparatom wysokich walorów technicznych.

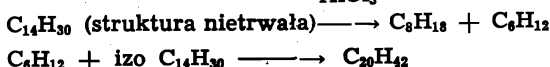
Nieliczne tylko grupy surowców, jak np. oleje pochodzące z syntezy Fischer — Tropscha, ekstrakty karbamidowe oraz super-parafinowe nafty naturalne pozwalają na otrzymanie de-

tergentów o zadawalających właściwościach w wyniku samej tylko rafinacji kwasowej czy też hydrogenizacji. We wszystkich innych przypadkach uzyskuje się produkt końcowy o niskiej zdolności piorącej, ciemnej barwie i przykrym zapachu. Wyżej wymienione wady wielu preparatów typu alkiloarylosulfonianów oraz alkilosulfonianów związane są z zawartością w nich poważnych ilości zanieczyszczeń olejowych i polimerowych, nie dających się usunąć ani na drodze destylacji półproduktów np. dodecylobenzenu, ani na drodze rozwarstwiania. Te właśnie oleje i polimery obniżają zdolność piorącą preparatów handlowych i nadają im przykry zapach. Szczegółowe badania pozwoliły ustalić mechanizm tworzenia się wyżej wymienionych zanieczyszczeń.

W procesie syntezy alkiloarylosulfonianów po stadium chlorowania węglowodorów następuje, jak wiadomo, reakcja kondensacji utworzonych chlorków ze związkami aromatycznymi

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Alfred Hopfinger i Joanna Kruzel.

przy użyciu chlorku glinowego jako katalizatora. Surowiec naftowy zawiera liczne związki węglowodorów o różnej budowie chemicznej, odporną na działanie oleum i kwasu siarkowego, nie odporne jednakże na brakujące działanie chlorku glinowego. Do związków tych należą w pierwszym rzędzie nafteny, zawierające więcej aniżeli sześć atomów węgla w pierścieniu, pochodne dekaliny, a także niektóre izoparafiny. Pod wpływem działania chlorku glinowego następuje rozpad wyżej wzmiankowanych typów węglowodorów na parafiny i olefiny o niższym ciężarze cząsteczkowym, które mogą albo ulegać polimeryzacji lub alkilować obecne w mieszaninie reakcyjnej nafteny czy izoparafiny, np. według reakcji:



Utworzony węglowodór posiada mniej więcej tę samą temperaturę wrzenia, co główny produkt reakcji — alkilobenzen, skutkiem czego nie daje się z produktu wydzielić na drodze zwykle stosowanej destylacji i jako zanieczyszczenie wchodzi w skład produktu końcowego. W przypadku syntezy sulfochlorków, węglowodory o nietrwałej budowie ulegają przeważnie polimeryzacji. Sposób rafinacji według wynalazku pozwala usunąć wszystkie węglowodory o nietrwałej strukturze, utrudniające lub wręcz uniemożliwiające syntezę alkilobenzenów, alkilonaftalenów, alkilofenoli oraz ich sulfonowych pochodnych, a także alkilosulfonianów.

Sposób według wynalazku polega na uprzednim potraktowaniu surowca przeznaczonego do syntezy środków powierzchniowo-czynnych chlorkiem glinowym lub którymś z jego licznych połączeń kompleksowych.

Pod wpływem wyżej wymienionego czynnika wszystkie nietrwałe węglowodory ulegają rozkładowi. Co więcej, w przypadku prowadzenia procesu rafinacji w niezbyt wysokich temperaturach (poniżej 60°C) i w środowisku całkowicie bezwodnym, utworzone polimery oraz produkty alkilowania nie zanieczyszczają surowca węglowodorowego, tworząc z chlorkiem glinowym ciekłe połączenie addycyjne, nierozpuszczalne w rafinowanym oleju.

Połączenie to można ilościowo wydzielić na drodze rozwarstwiania. W większości przypadków rafinat jest dostatecznie czysty, aby po przemyciu niewielką ilością alkaliów mógł być użyty bezpośrednio do syntezy. Tylko w przypadkach szczególnych, gdy ilość utworzonych

polimerów jest bardzo znaczna, zachodzi konieczność redestylacji rafinatu.

Procesowi rafinacji sprzyja obecność niewielkiej ilości chlorowodoru. Uzyskany w wyniku rafinacji surowiec węglowodorowy pozwala na otrzymanie preparatów powierzchniowo czynnych o bardzo wysokiej zdolności piorącej i pieniącej, o barwie białej lub kremowej, niemal zupełnie wolnych od zanieczyszczeń oleistych.

Przykład. W kolbie szklanej o pojemności 10 litrów umieszcza się 6 kg rafinowanej wolnej od połączeń siarkowych i olefinowych, nafty parafinowej destylującej w granicach 210—240°C, uruchamia mieszadło i wprowadza 180 g technicznego chlorku glinowego i miesza w ciągu półtorej godziny, podnosząc wolno temperaturę od 20°C do 50°C. W miarę postępu rafinacji, pylisty chlorek glinowy zmienia stopniowo swą postać, przechodząc pod koniec procesu w lepki brunatny szlam nie miesający się z surowcem naftowym.

Po zakończeniu mieszania, zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza i oddziela szlamy chlorku glinowego. Oczyszczony surowiec wytrząsa się z niewielką ilością alkaliów, a następnie poddaje reakcji w celu otrzymania alkilobenzenosulfonianu sodowego. Proces polega na fotokatalitycznym chlorowaniu rafinowanego produktu, kondensacji otrzymanego chlorku kerylu z benzenem wobec chlorku glinowego, a dalej na destylacji próżniowej i sulfonowaniu wydzielonej frakcji monoalkilobenzenowej. Analogiczna synteza alkilobenzenosulfonianu sodowego z identycznego surowca — jedynie z pominięciem wyżej opisanego procesu rafinacji chlorkiem glinowym, daje produkt o znacznie gorszych właściwościach. Charakterystykę obu uzyskanych produktów obrazuje przytoczona poniżej tabela:

	Alkilobenzenosulfonian sodowy z surowca rafinowanego chlorkiem glinowym	Alkilobenzenosulfonian sodowy otrzymany z analogicznego surowca nierafinowanego chlorkiem glinowym
Barwa uzyskanej pasty	kremowa	brązowa
Zapach	lekki, charakterystyczny	intensywny, przykry, naftowy
% części nieaktywnych (całość masy organicznej pasty — 100%)	3,2	10,8
Zdolność piorąca	33%	24%

Produkt uzyskany z surowca rafinowanego chlorkiem glinowym zachowuje wyżej wymienione właściwości w ciągu długotrwałego magazynowania, podczas gdy produkt z surowca nierafinowanego ciemnieje stopniowo coraz bardziej, obniżając równocześnie swą zdolność piorącą.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rafinowania węglowodorów nasyconych naturalnych i syntetycznych (o liczbie

bromowej nie większej niż 10), przeznaczonych do otrzymywania środków powierzchniowo-czynnych, znamienny tym, że produkt wyjściowy traktuje się chlorkiem glinowym lub którymś z jego połączeń adycyjnych w celu przeprowadzenia zawartych w surowym produkcie zanieczyszczeń w związki kompleksowe, które dzięki swej nierozpuszczalności w rafinacie dają się z niego w sposób mechaniczny usunąć.

Instytut Ciężkiej Syntezy
Organicznej