



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 150064

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> B 01 J 19/08, C 07 C 139/04

(21) Patentsøknad nr. 801769  
(22) Inngivelsesdag 13.06.80  
(24) Lopedag 13.06.80  
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -  
(86) Internasjonal inngivelsesdag -  
(85) Videreforingsdag -  
(41) Alment tilgjengelig fra 17.12.80  
(44) Utlegningsdag 07.05.84

(71)(73) Søker/Patentehaver HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
Postfach 80 03 20,  
D-6230 Frankfurt/Main,  
BRD.

(72) Opplinner HERBERT RAMLOCH, Bad Soden am Taunus,  
ERNST SCHADOW, Idstein/Taunus,  
RAIMUND MARX, Wiesbaden, BRD.

(74) Fullmektig Mag.scient. Knud-Henry Lund,  
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

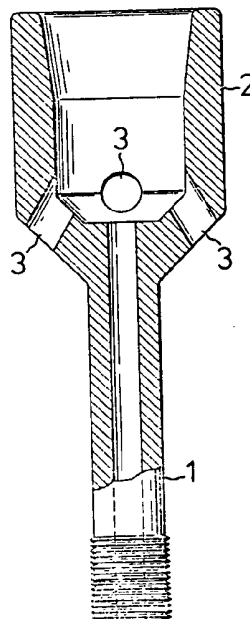
(30) Prioritet begjært 16.06.79, BRD, P 29 24 427.

(54) Oppfinnelsens benevnelse ANVENDELSE AV EN GASSBEHANDLINGSINNRETNING  
VED FOTOKJEMISKE GASSVÆSKEREAKSJONER.

(57) Sammendrag

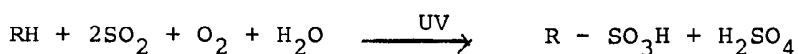
Gassbehandlingsinnretning bestående av et gassinnledningsrør (1) og et blandebeleg (2), i hvis bunn det er tilstede ca. 3 til 12 tilsugningsåpninger (3) for væske, for fotokjemiske gass-væske-reaksjoner, spesielt for sulfoksydasjon av n-parafiner under innvirkning av UV-lys.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.



Oppfinnelsens gjenstand er anvendelse av en spesiell utførelsesform av en gassbehandlingsinnretning ved fotokjemiske gassvæskerreaksjoner, spesielt ved sulfoksydasjonsfremgangsmåter til fremstilling av sekundære alkansulfonsyrer fra rettlinjede parafin-hydrokarboner i nærvær av vann ved innstråling av UV-lys.

Fra reaksjonssummeligningen av sulfoksydasjonsfremgangsmåten



<sup>10</sup>R = alkyl

sees at 4 reaksjonskomponenter er delaktig, nemlig n-parafiner, vann, svoveldioksyd og oksygen i denne reaksjonen. Ved den foretrukne reaksjonstemperatur på 30-40°C er en parafinhydrokarbonblanding og vann flyktige, svoveldioksyd og oksygen gassformede. Reaksjonskaret for gjennomføring av sulfoksydasjonen må altså være en gassboble-væske-reaktor. For å komme til gode omsetninger er det viktig å tilveiebringe en finfordeling av gassen i væsken, og ved spesielle strømningsforhold å sørge for en god sammenblanding av reaksjonskomponentene i reaksjonssonen og borttransport av reaksjonsproduktene fra reaksjonssonen.

Sulfoksydasjonsfremgangsmåten ifølge ovennevnte reaksjonsligning forløper imidlertid bare når det innstråles UV-lys.

<sup>25</sup>Ved denne fotokjemiske gassvæskereaksjon må det altså sørges for at det over en kvikksølv-høytrykks-kvartsglass-dykkelampe UV-lys utnyttes optimalt. Ved den Lambertske lov er det kjent at strålingen i reaksjonsopløsningen ikke avtar lineært med avstanden, men undergår en eksponentiell svekkelse.

<sup>30</sup>Videre er det kjent at inntrengningsdybden av strålingen er avhengig av bølgelengden, nemlig således at rekkevidden av UV-lyset fra dykkelampen avtar fra den langbølgede stråling til kortbølgede stråling. Det er altså spesielt viktig i området for største bestrålingstetthet, dvs. i nærheten av den ytre flate av dykkelampen å oppnå en spesielt god stoffutveksling.

Ved alle kjente fremgangsmåter for sulfoksydasjon fører man væsken og gassen i krets. Dermed kan man adskille to forskjellige typer stofftilførsler i reaktor og dens sammenblanding.

5

Etter den ene fremgangsmåte tilfører  $\text{SO}_2\text{-O}_2$ -gassblanding og parafin-vann-blandingen adskilt til reaktoren. Gassblandingen tilføres til reaksjonssonen i fordelt form ved hjelp av en fritte-plate eller en ring- eller tallerkenformet gassdusj som er anbragt hver gang under UV-dykkelampen. Bevegelsen innen reaktoren frembringes ved hver gang hastigheten, hvormed kretsvæsken og krets-gassen føres gjennom reaktoren. Hastigheten av væsken er fremfor alt bestemt ved den nødvendige oppholdstid i de etterkoblede utskillere til gjenvinning av de vandige underfaser, hvori de frembragte alkansulfonsyrer og svovelsyrer er inneholdt. Gassens hastighet er avhengig av gassfortrykket. Spesielt ved anvendelse av porøse plater er imidlertid ved denne fremgangsmåten å overvinne en betraktelig strømningsmotstand allerede innenfor disse plater.

10  
15  
20

Ifølge en annen fremgangsmåte sprøyter man reaksjonskomponentene ved hjelp av en eller flere hydroinjektorer inn i reaktor (DOS 2 444 895). Tilsvarende væskens fortrykk fordeles gassen ved væskens skjærekrefter og det samlede reaktorinnhold påtvinges en bevegelse. Denne bevegelse kan tilsvarende anordningen av injektorene eller injektoren forløpe i lengderetning til UV-dykkelampen eller reaksjonskomponentene innføres radially rundt lampen. Det høyeste utbytte oppnås derved ved 3 injektorer som er anbragt langs vertikalveggen av en lampereaktor i regelmessig avstander, altså bevirker en inndysning i tangensial retning og dermed påtvinger det samlede reaktorinnhold en radialbevegelse rundt lampen. Ved anvendelse av bare en hydroinjektor i en enlampereaktor synker utbyttet til under 50% av utbyttet som er angitt for enlampereaktorer med 3 injektorer. Det er tydelig at dette system med

25  
30  
35

mangelampereaktorer slik den finner anvendelse til fremstilling alkansulfonsyre i industriell målestokk bare kan anvendes med betraktelig tekniske vanskeligheter.

5 Det er nå funnet at gassbehandlingen og sammenblandingen av gassfase med væskefase ved slike fotokjemiske gassflytende reaksjoner kan forenkles sammenlignet med den ovenfor tidligere kjente fremgangsmåte og forbedres når man anvender en gassbehandlingsinnretning som består av et gassinnførings-  
10 rør 1 og et påsatt blandebeleg 2, i hvis bunn 3 det er tilstede ca. 3-12 tilsugningsåpninger 3 for væskefase.

I detalj er denne gassbehandlingsinnretning vist nærmere på tegningen. Tegningen viser gassbehandlingsinnretningen i  
15 lengdesnitt med her 4 tilsugningsåpninger 3. Disse tilsugningsåpninger som er runde har en diameter som tilsvarende omtrent 1/4 til 2 ganger av den indre diameter av gassledningsrøret 1. Vinkelen mellom tilsugningsåpningene og gassinnledningsrøret utgjør 30-90°C. Den indre diameter av  
20 blandebelegget 2 utgjør ca. 1/8 til 1/2 av diameteren av det ytre omhyllingsrør av UV-dykkelampen. Forholdet mellom høyde og indre diameter i blandebelegget utgjør ca. 1:1 til 3:1. Det indre tverrsnitt av gassinnledningsrøret 1 er utformet sirkelrundt til stjerneformet. Lengden av  
25 gassinnledningsrøret er ukritisk, imidlertid må gassinnledningsrøret være så langt at det er sikret en tilstrekkelig avstand av tilsugningsåpningene fra reaktorbunnen eller ved en mangelampereaktor, fra et felles gasstilføringsrør for at væskefasen kan tilsuges uhindret gjennom tilsugnings-  
30 åpningene før gasstrømmen. Som materiale, hvorav denne gassbehandlingsinnretning består, egner det seg ved anvendelse ved sulfoksydasjon spesielt glassfiberarmert polytetrafluoretylen.

35 Denne gassbehandlingsinnretning monteres i reaktoren under UV-dykkelampen og nemlig pr. dykkelampe en dyse, hvorved disse dyser i en mangelampereaktor pr. dykkelamperekke kan

monteres hver gang på et felles gasstilføringsrør. Gassbe-  
handlingstettheten for en tilstrekkelig gassfordeling og  
spesielt gunstig strømningsforhold langs lampens lengde-  
retning utgjør ca. 50-500, fortrinnsvis 200-500 m<sup>3</sup> pr. m<sup>2</sup> sek.  
5 Det må dermed iakttas at gassens fortrykk også er avhengig av  
væskstanden over dysen.

Gassblandingen trer ut med høy hastighet fra den snevre del  
av dysen i den traktformede utvidelse, derved tilsuges der  
10 væske gjennom sideåpningene. Ved den tilsugede væskes  
skjærekrefter finfordeles gassblandingen. Dysens trakter  
forlater en væskegasstråle som påtvinger den samlede reak-  
sjonsvæsken innen reaktoren en bevegelse etter prinsippet  
med en mammutpumpe. Ved denne byggemåte av denne gassbe-  
15 handlingsinnretning er det sikret at stoffutvekslingen i  
nærområdet av det ytre lampehylserør, altså i området for  
største bestrålingstetthet er best, og at i dette området  
er gassboblenes konsentrasjon størst og stofftransportens  
hastighet høyest. Man får med denne gassbehandlingsinn-  
20 retning på enkel måte et høyt utbytte av alkansulfonsyre  
betinget en bedre nyttegjøring av innstrålte UV-lys og ved  
forbedrede stoffoverganger. Dette gjelder såvel ved anvend-  
else av en enlampereaktor så vel som i en mangelampereaktor.

25 Den omtalte gassbehandlingsinnretning egner seg for alle  
gassvæskereaksjoner, fortrinnsvis imidlertid for fremstilling  
av sekundære alkansulfonater ved sulfoksydasjon. Herved  
anvendes n-parafinhydrokarboner eller deres blandinger med  
8-30 C-atomer, fortrinnsvis 10-18 C-atomer, samt en SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-  
30 gassblanding i et molart forhold på ca. 2:1, altså det  
støkiometriske forhold, eller fortrinnsvis med et SO<sub>2</sub>-over-  
skudd i et mol. forhold på ca. 3:1. Reaksjonstemperaturen  
utgjør ca. 20-40°C, fortrinnsvis 30-38°C. I reaktoren  
holdes et trykk inntil ca. 1 bar, fortrinnsvis 0,08-0,25  
35 bar. Reaksjonsvæsken uttas ved reaktorbunnen, føres over  
utskilleinnretningen og der adskilles underfasen som inne-  
holder de dannede alkansulfonsyrer og svovelsyre ved siden  
av parafin og vann. Overfasen, parafinfasen, avkjøles og

tilbakeføres deretter etter oppfriskning med parafin og vann til toppen av reaktoren igjen. Uttak av den likeledes i krets førte SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-gassblandingen foregår fra gassonen i det øvre området av reaktoren. Etter oppfriskning med SO<sub>2</sub> og O<sub>2</sub> komprimeres gassblandingen med en kompressor på det 5 ønskede fortrykk, og innbringes over den omtalte gassbehandlingsinnretning inn i reaktoren.

#### Eksempel

10 Den anvendte reaksjonsblanding var en handelsvanlig blanding av n-parafiner med 12-18 C-atomer. 4 m<sup>3</sup>/time væske uttas nedentil fra reaktoren, føres over adskillingssystemet og etter oppfriskning med parafin og vann tilbakepumpes den over toppen av reaktoren. Reaktoren var til ca. 5/6 av 15 dens volum fylt med væske og til ca. 1/6 derover med gass. Trykket i gassrommet av reaktoroverdelen utgjorde 0,13 bar. Reaksjonstemperaturen ble holdt ved 31-33°C ved avkjøling av kretsvæsken. Innstråling av UV-lys foregikk ved hjelp av en kvikksølv-høytrykk-dykkelampe med et strømpoptak på 20 3,84 KW. Diameteren av dens ytre kvartshylserør utgjorde 120 mm. Denne UV-lampen frembragte en strålingsstrøm på 545 watt i området av bølgelengder av 248-400 nm. 33 m<sup>3</sup>/time SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-gassblanding av molar sammensetning på 2,2:1 ble innsprøytet inn i reaktoren gjennom en gassbehandlingsinn- 25 retning som nevnt ovenfor med et fortrykk på 1,1 bar. Denne innretning var fastgjort til den nedre reaktorbunn nøyaktig under UV-lampen og hadde følgende dimensjoner: Gassutkommeåpning hadde en innvendig vidde på 7 mm, de symmetrisk anordnede 4 tilsugningsåpninger en innvendig 30 vidde på hver 10 mm, blandebeholderets indre diameter utgjorde 35 mm, gassbehandlingsinnretningen var tilsammen 110 mm og blandebeholderet fra gassuttreddelsesåpningen 50 mm høy. Pr. time ble det således frembragt 76 alkansulfonsyreekvivalenter. Det molare forhold mellom mono- og disulfonsyre 35 lå ved ca. 9:1.

150064

6

Arbeider man i samme reaktor under samme betingelser som angitt ovenfor, imidlertid med en ved sulfoksydasjon hittil anvendt dusj med en diameter på 180 mm, som på sin overflate har borer med en hullvidde på ca. 0,8-1,5 mm og førte igjennom denne dusj 75 m<sup>3</sup>/time av en SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-gassblanding av molar sammensetning av 2,2:1, så får man pr. time bare 52 alkansulfonsyrekvivalenter.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

Anvendelse av en gassbehandlingsinnretning bestående av et gassinnledningsrør og et blandebeholder, i hvis bunn det er anordnet 3-12 tilsugningsåpninger, idet tilsugningsåpningene er runde med en diameter som tilsvarer omtrent  $1/4$  til 2 ganger av den indre diameter av gassinnledningsrøret og vinkelen mellom tilsugningsåpningene og gassinnledningsrøret utgjør  $30-90^{\circ}$ , idet den indre diameter av blandebeholderen utgjør ca.  $1/8$  til  $1/2$  av diameteren av det ytre omhyllingsrør av en ovenfor plassert UV-dykkelampe, idet forholdet mellom høyde og indre diameter i blandebeholderen utgjør ca. 1:1 til 3:1 og det indre tverrsnitt av gassinnledningsrøret er utformet sirkelrundt til stjerneformet og lengden av gassinnledningsrøret er således at det er sikret en tilstrekkelig avstand av tilsugningsåpningene fra reaktorbunnen eller ved en mangelampereaktor fra et felles gassinnledningsrør for at væskefasen kan tilsuges uhindret gjennom tilsugningsåpningene før gasstrømmen, ved fotokjemiske gass-væske-reaksjoner, spesielt ved sulfoksydasjon av n-parafiner.

25

30

35

. 150064

