



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 165492

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.³ C 07 C 303/44, 9/22, 9/14, 7/10

(21) Patentsektnad nr. 873056

(22) Inngivelsesdag 21.07.87

(24) Lopedag 21.07.87

(62) Avdeilt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver ENIRICERCHE S.P.A.,
Corso Venezia 16, Milano,
ENICHEM AUGUSTA S.P.A.,
Via Ruggero Settimo 55, Palermo,
IT.

(83)

(86) Int. inngivelsesdag og int. søknads nr. -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 25.01.88

(44) Utlegningsdag 12.11.90

(72) Oppfinner LUCIO FAGGIAN, Milano,
MAURIZIO CASTELLANO, Torino,
EDOARDO PLATONE, Milano,
COSIMO FRANCO, Reggio Calabria,
IT.

(74) Fullmektig J. K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 23.07.86, IT, nr 21224/86.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMATE FOR EKSTRAKSJON AV C₁₂-C₁₈

N-PARAFFINER FRA DERES BLANDINGER MED
PARAFEINSULFONSYRER MED SAMME ANTALL KARBONATOMER.

(57) Sammendrag

Blandinger av C₁₂-C₁₈ n-paraffiner med paraffinsulfon-
syrer med samme antall karbonatomer, vann og svovelsyre,
opnådd ved sulfoksydering av de nevnte paraffiner med SO₂
og O₂ i nærvær av vann og UV-bestråling, underkastes fjern-
else av mulig overskudd av SO₂ og får avsettes for å sepa-
rere det meste av paraffinene, og oppnå en restblanding.

Denne restblanding tilføres svovelsyre inntil det dannes et
tofasesystem eller i det minste inntil blandingen blir uklar,
og den uklare blanding eller den som ligger over en tung
vann-svovelsyrefase ekstraheres med superkritisk CO₂ som
med seg fjerner paraffinene som kan anvendes på nytt ved
sulfoksyderingsprosessen.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for ekstraksjon av C₁₂-C₁₈ n-paraffiner fra deres blandinger med paraffinsulfonsyrer med samme antall karbonatomer, vann og svovelsyre, hvor blandingene er oppnådd ved sulfoksydering av C₁₂-C₁₈ paraffinblandinger ved en temperatur mellom 25 og 50°C med SO₂ og O₂ i nærvær av vann og UV-bestråling, hvor overskudd av eventuelt tilstedeværende SO₂ fjernes fra reaksjonsblandingen som kommer ut fra paraffinsulfonsyre-syntese-reaktoren, og hvor blandingen får avsette seg for å fjerne det meste av paraffinene og oppnå en restblanding, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at restblandingen tilføres svovelsyre inntil det dannes et tofasesystem eller i det minste inntil restblandingen blir uklar, idet den uklare blanding eller supernatantfasen av tofasesystemet deretter ekstraheres med superkritisk CO₂, idet ekstraksjonen med superkritisk CO₂ gjennomføres ved et trykk mellom 75 og 350 bar, en temperatur mellom 32°C og 80°C, og et vektforhold mellom CO₂ og paraffinsulfonsyrer mellom 1:1 og 50:1.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Paraffinsulfonsyrer inneholdende mellom 12 og 18 karbonatomer fremstilles vanligvis ved sulfoksydering av C₁₂-C₁₈-paraffiner med SO₂ og O₂ i nærvær av vann under anvendelse av UV-bestråling for reaksjonsinitiering.

Reaksjonsproduktet som oppnås fra sulfoksyderingsreaktoren består av en blanding inneholdende små prosentandeler av paraffinsulfonsyrer, vann og svovelsyre, men består for den største del av uomsatte n-paraffiner.

Det meste av n-paraffinene kan lett separeres fra denne blanding, men en vesentlig andel av dem blir tilbake sammen med svovelsyren, vannet og paraffinsulfonsyrene. Det er viktig å merke seg at n-paraffinene må separeres i så stor utstrekning som mulig ikke bare av klare økonomiske grunner,

165492

2

men også på grunn av at deres nærvær i paraffinsulfonsyrer er uønsket.

Den kjente teknikk gir forslag for separering av n-paraffiner fra resten av svovelsyren, paraffinsulfonsyrene og vannet i blandingen, og et av disse forslag inneholdes i europeisk patentansøking 131913, spesielt i eksempel 1, hvor blandingen inneholdende paraffinsulfonsyrene, uomsatte n-paraffiner, vann og svovelsyre behandles med isopropanol i en mengde på 15% for å separere blandingen i tre adskilte faser, den øvre hovedsakelig bestående av n-paraffiner, den nedre fase bestående av vann, svovelsyre og isopropanol, og den mellomliggende fase inneholdende paraffinsulfonsyrer, svovelsyre, vann, n-paraffiner og isopropanol.

Den mellomliggende fase blandes så med metylenklorid for å separere en vandig svovelsyrefase inneholdende isopropanol og litt metylenklorid fra en fase inneholdende paraffinsulfonsyre, n-paraffiner, vann, metylenklorid og svovelsyre, idet denne nøytraliseres med soda og konsentreres, og til slutt oppvarmes til en temperatur på 200°C for å avdestillere n-paraffinene fra blandingen.

Denne prosedyre for fjernelse av n-paraffinene er klart komplisert og til tross for dens forskjellige ekstraksjons-trinn er det fremdeles nødvendig å anvende høytemperaturfordampning til slutt, som i alle tilfeller skader det oppnådde produkt. Med de kjente prosesser er det derfor ikke mulig å fremstille fri paraffinsulfonsyrer eller deres salter med svake baser, ettersom disse er ustabile ved høy temperatur.

Det er overraskende funnet at de tidligere beskrevne ulemper ved den kjente teknikk med hensyn til separeringen av n-paraffinene kan unngås på en enkel måte ved å tilsettes svovelsyre til blandingen av paraffinsulfonsyrer, svovelsyre, vann og paraffiner inntil det dannes et tofasesystem eller i det minste inntil blandingen blir uklar, og ekstrahere den

uklare blandingen eller supernatantfasen av tofasesystemet med CO_2 under nærmere angitte superkritiske betingelser.

Med hensyn til kvaliteten av H_2SO_4 anvendt ved oppfinnelsen for sådanne tofasesystemer kan denne bestå av oleum, konsentrert svovelsyre eller svovelsyre fortynnet med vann til en minimums-svovelsyrekonsentrasjon av 20 vekt%. Med hensyn til dannelsen av tofasesystemet ved tilsetningen av svovelsyre, begynner denne med at blandingen blir uklar og går videre ettersom ytterligere svovelsyre tilsettes, til å gi skarp separering av en tung fase bestående av vann og svovelsyre fra en supernatantfase.

Blandingene som underkastes ekstraksjon med superkritisk CO_2 er enten den uklare blanding dannet ved tilsetning av minimumsmengden av H_2SO_4 eller supernatantblandingen etter separering fra den tunge blanding av svovelsyre og vann oppnådd ved tilsetningen av svovelsyre i en mengde som overstiger minimumsmengden, idet den sistnevnte angis som den mengde som kreves for å bevirke uklarhet av blandingen. Med 97% H_2SO_4 kan vektforholdet mellom svovelsyre og restblanding nå en verdi på 1:1 eller mer.

Med hensyn til de betingelser hvorunder den ovennevnte uklare eller supernatantblanding ekstraheres med superkritisk CO_2 , er disse som følger:

- Ekstraksjonstemperatur mellom 32 og 80°C
- Ekstraksjonstrykk mellom 75 og 350 bar
- Vektforhold av CO_2 anvendt for ekstraksjon i forhold til paraffinsulfonsyrer i blandingen mellom 1:1 og 50:1

Paraffinsulfonsyreblandingen som resulterer fra fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse blir så generelt nøytralisert på kjent måte under anvendelse av baser slik at

165492

4

man oppnår paraffinsulfonater av en hvilken som helst ønsket type.

Svovelsyren inneholdt i blandingen som skriver seg fra fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse, er i tilfellet med ekstraksjon av supernatantfasen med superkritisk CO₂, mengdemessig mindre enn svovelsyremengden før behandlingen og kan om ønsket separeres ved hjelp av kjente metoder, som f.eks. blanding med passende substanser eller utfelling for å danne uoppløselige salter.

Noen eksempler gis i det følgende for bedre å illustrere oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

Et laboratorie-ekstraksjonsapparat ble anvendt bestående hovedsakelig av en ekstraksjonsbeholder hvori blandingen inneholdende det produkt som skal ekstraheres med superkritisk CO₂ innføres, og en separator hvorfra CO₂, som separeres fra den ekstraherte blanding, resirkuleres til ekstraktoren ved hjelp av en doseringspumpe etter kondensering.

401,0 g rå blanding (med avsettbare n-paraffiner og SO₂ fjernet) av paraffinsulfonsyrer oppnådd ved sulfoksydering av C₁₂-C₁₈ n-paraffiner og med følgende sammensetning:

paraffinsulfonsyrer	24,74 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ n-paraffiner	26,46 vekt%
vann	40,94 vekt%
svovelsyre	7,86 vekt%

behandles med 80,0 g 96 vekt% H₂SO₄ ved vanlig temperatur i en skilletrakt.

165492

5

Etter dekantering separeres de to faser. Den nedre fase (213,5 g) besto av vann og svovelsyre, den øvre fase (267, 5) inneholdt alle n-paraffinene og paraffinsulfonsyrene tilstede i tilførselen, sammen med vann og svovelsyre.

105,8 g av det øvre faseprodukt ble ekstrahert med superkritisk CO₂.

Ekstraksjonen ble gjennomført ved 45°C ved 150 bar. CO₂-gjennomføringen ble opprettholdt konstant ved 1,72 kg/time. Etter 1 time ble CO₂ tilførselen avbrutt og det raffinerte produkt inneholdt i ekstraktoren ble tømt ut.

Analyse av dette produkt ga følgende resultater:

paraffinsulfonsyrer	62,29 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ n-paraffiner	0,11 vekt%
vann	26,47 vekt%
svovelsyre	11,13 vekt%

De ekstraherte n-paraffiner er praktisk talt rene og kan resirkuleres til sulfoksyderingsreaksjonen uten noen behandling.

EKSEMPEL 2

3149,7 g av en rå blanding (som tidligere definert) av paraffinsulfonsyrer med sammensetningen angitt i eksempel 1 ble behandlet ved 158,1 g 96 vekt% H₂SO₄. Etter separering av den nedre fase (92,6 g) bestående av vann og svovelsyre, ble den øvre fase på nytt behandlet med 96 vekt% H₂SO₄ (161,1 g). En nedre fase ble separert (827,2 g) bestående av vann og svovelsyre, og den øvre fase ble på nytt behandlet med 160,3 96 vekt% H₂SO₄. En nedre fase ble separert (392,4 g) bestående av vann og svovelsyre. Den resulterende øvre fase (1918,1 g) ble ekstrahert med superkritisk CO₂. 15 ekstraksjonstester ble gjennomført idet det for hver test ble tilført omtrent 120 g av produktet i ekstraktoren.

165492

6

Ekstraksjonen ble gjennomført ved 45°C, 150 bar, med en CO₂-gjennomføring på 1,72 kg/time og en ekstraksjonstid på 2 timer. Etter hver test ble det raffinerte produkt og de ekstraherte paraffiner tømt ut og ekstraktoren tilført en ny porsjon av material som skulle ekstraheres.

De raffinerte produkter og ekstrakter av alle de 15 tester ble slått sammen og analysert. Analyse av det raffinerte produkt ga følgende verdier:

paraffinsulfonsyrer	69,73 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ n-paraffiner	0,55 vekt%
vann	19,58 vekt%
svovelsyre	10,14 vekt%

EKSEMPEL 3

200,2 g av en rå blanding (som tidligere definert) av paraffinsulfonsyrer med sammensetningen angitt i eksempel 1, ble behandlet ved vanlig temperatur med 32,2 g 96 vekt% H₂SO₄.

Etter separering av den nedre fase (88,8 g) ble en del av den øvre fase (102,5 g) ekstrahert med superkritisk CO₂ under betingelsene beskrevet i eksempel 2.

Analyse av det raffinerte produkt ga følgende verdier:

paraffinsulfonsyrer	60,55 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ paraffiner	0,09 vekt%
vann	27,77 vekt%
svovelsyre	11,59 vekt%

EKSEMPEL 4

199,9 g av en rå blanding (som tidligere definert) av paraffinsulfonsyrer med sammensetning angitt i eksempel 1, ble behandlet ved vanlig temperatur med 16,75 g 96 vekt% H₂SO₄.

En nedre fase ble separert (45,4 g) bestående av vann og svovelsyre, og en øvre fase inneholdende alle paraffinsulfonsyrene og paraffinene tilstede i den initiale rå blanding ble ekstrahert med superkritisk CO₂ under betingelsene beskrevet i eksempel 2.

Analyse av det raffinerte produkt ga følgende verdier:

paraffinsulfonsyrer	43,98 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ paraffiner	0,07 vekt%
vann	39,89 vekt%
svovelsyre	16,06 vekt%

EKSEMPEL 5

96 vekt% H₂SO₄ ble tilsatt til 200,3 g av en rå blanding (som tidligere deffinert) av paraffinsulfonsyrer med sammensetning angitt i eksempel 1 og som ble holdt under effektiv omrøring ved 22°C inntil varig uklarhet ble oppnådd ved 22°C.

Mengden av tilsatt svovelsyre var 9,65 g.

114,6 g av denne blanding ble ekstrahert med superkritisk CO₂ under betingelsene beskrevet i eksempel 2.

Analyse av det raffinerte produkt ga følgende verdier:

paraffinsulfonsyrer	33,72 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ n-paraffiner	0,28 vekt%
vann	50,12 vekt%
svovelsyre	15,88 vekt%

EKSEMPEL 6

96 vekt% H₂SO₄ ble tilsatt til 200,5 g av en rå blanding (som tidligere deffinert) av paraffinsulfonsyrer med sammensetning angitt i eksempel 1 og som ble holdt under effektiv omrøring ved 45°C inntil varig uklarhet ble oppnådd ved 45°C.

165492

8

Mengden av svovelsyre tilsatt var 6,10 g.

119,25 g av denne blanding ble ekstrahert med superkritisk CO₂ under betingelsen beskrevet i eksempel 2.

Analyse av det raffinerte produkt ga følgende verdier:

paraffinsulfonsyrer	33,53 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ n-paraffiner	1,49 vekt%
vann	49,38 vekt%
svovelsyre	15,60 vekt%

EKSEMPEL 7

200,1 g av en rå blanding (som tidligere definert) av paraffinsulfonsyrer med sammensetning angitt i eksempel 1 ble behandlet ved vanlig temperatur med 54,6 g 70% H₂SO₄ (vandig oppløsning). En nedre fase ble separert (107,5 g) bestående av vann og svovelsyre.

127,2 g av den øvre fase ble ekstrahert med superkritisk CO₂ under betingelsene beskrevet i eksempel 2.

Analyse av det raffinerte produkt ga følgende verdier:

paraffinsulfonsyrer	58,185 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ n-paraffiner	0,025 vekt%
vann	29,680 vekt%
svovelsyre	12,110 vekt%

EKSEMPEL 8 (Sammenlikningseksempel uten H₂SO₄-tilsetning)

76,1 g av en rå blanding (som tidligere definert) av paraffinsulfonsyrer med sammensetning angitt i eksempel 1 ble ekstrahert med superkritisk CO₂ under betingelsene beskrevet i eksempel 2.

165492

9

Analyse av det raffinerte produkt ga følgende verdier:

paraffinsulfonsyrer	33,33 vekt%
C ₁₂ -C ₁₈ n-paraffiner	8,99 vekt%
vann	47,11 vekt%
svovelsyre	10,60 vekt%

I dette tilfelle ble paraffinekstraksjonen funnet å være fullstendig utilstrekkelig.

EKSEMPLER 9-16 (Sammenlikningseksempler uten H₂SO₄-tilsetning)

Den rå blanding (som tidligere definert) av paraffinsulfonsyrer med sammensetningen angitt i eksempel 1 ble ekstrahert med superkritisk CO₂ under forskjellige arbeidsbetingelser. Arbeidsbetingelsen som ble anvendt og resultatene av analysene gjennomført på de raffinerte produkter er gitt i tabell 1.

165492

TABELL I

Eks. nr.	Tilført blanding g	Ekstraksjons-temp. °C	Ekstraksjons-trykk bar	Ekstraksjons-tid timer	CO ₂ tilførsel kg/t	Analyse av raffinert paraffinsulfon-syret	paraffin	produkt vekt%	vann	svovelsyre
9	124,1	33	300	1	1,07	28,74	18,56	43,79	8,91	
10	125,2	35	150	1	1,80	27,80	14,84	46,84	10,52	
11	125,9	40	150	1	1,80	28,65	11,55	49,70	10,10	
12	124,2	40	150	3	1,80	31,99	11,37	45,94	10,70	
13	124,3	40	300	2	1,40	29,50	11,22	48,67	10,61	
14	123,9	45	200	1	1,46	31,40	11,95	46,78	9,87	
15	124,3	50	350	1	1,11	32,82	8,20	48,50	10,48	
16	124,2	86	300	2	1,07	43,80	2,21	45,18	8,81	

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for ekstraksjon av C₁₂-C₁₈ n-paraffiner fra deres blandinger med paraffinsulfonsyrer med samme antall karbonatomer, vann og svovelsyre, hvor blandingene er oppnådd ved sulfoksydering av C₁₂-C₁₈ paraffinblandinger ved en temperatur mellom 25 og 50°C med SO₂ og O₂ i nærvær av vann og UV-bestråling, hvor overskudd av eventuelt tilstedeværende SO₂ fjernes fra reaksjonsblandingen som kommer ut fra paraffin-sulfonsyre-syntesereaktoren, og hvor blandingen får avsette seg for å fjerne det meste av paraffinene og oppnå en restblanding,

k a r a k t e r i s e r t v e d at restblandingen tilføres svovelsyre inntil det dannes et tofasesystem eller i det minste inntil restblandingen blir uklar, idet den uklare blanding eller supernatantfasen av tofasesystemet deretter ekstraheres med superkritisk CO₂, idet ekstraksjonen med superkritisk CO₂ gjennomføres ved et trykk mellom 75 og 350 bar, en temperatur mellom 32°C og 80°C, og et vektforhold mellom CO₂ og paraffinsulfonsyrer mellom 1:1 og 50:1.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som svovelsyre anvendes oleum, konsentrert svovelsyre eller svovelsyre fortynnet med vann til en minimumskonsentrasjon av 20 vekt%.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at i tilfellet av 96% H₂SO₄, anvendes et vektforhold mellom svovelsyre og restblanding på minst 1:1.