



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

223 490

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 28 12 81

(21) PV 9889-81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 143/00

(40) Zverejnené 28 01 83

(45) Vydané 01 05 84

(75)

Autor vynálezu

MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., BRATISLAVA

KLUCHO PAVOL RNDr., BRATISLAVA

SVITOK ALOJZ ing., BRATISLAVA

MAŤAŠ MICHAL ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob kontinuálnej výroby sulfonových kyselín, sulfonátov alkalických kovov a amonných a bielych olejov

Vynález spadá do oboru spracovania olejových frakcií. Rieši spôsob kontinuálnej výroby sulfonových kyselín, sulfonátov alkalických kovov a amonných bielych olejov, pri ktorom sa olejová frakcia privádza do styku so sulfonačným činidlom a sulfonové kyseliny alebo sulfonáty alkalických kovov alebo amonné sa extrahujú z reakčnej zmesi. Postupuje sa pri tom tak, že sulfonačné činidlo, zložené z 1 až 8 % objemových SO_2 v dusíku alebo v inom inertnom plyne supruďne alebo protiprúďne, s výhodou supruďne reaguje v stieracom filme s olejovou frakciou, obsahujúcou aromatické uhľovodíky s mol. hmotnosťou od 78 do 1000 pri molárnom pomere 0,3 až 1,1 a teplote 5 až 80 °C aspoň dvakrát, pričom medzi sulfonáciami sa extrahujú sulfonové kyseliny alebo sulfonáty alkalických kovov alebo amonné aspoň dvakrát. V poslednom sulfonačnom stupni je molárny pomer aspoň 1,1 a v prvom sulfonačnom stupni je teplota nižšia, ako v nasledujúcich sulfonačných stupnoch.

223 490

Vynález sa týka spôsobu kontinuálnej výroby sulfonových kyselín, sulfonátov alkalických kovov a amonných a bielych olejov.

Vo francúzskom patente č. 996 309 je popísaných niekoľko spôsobov prípravy ropných sulfonátov alkalických. Podstatou spôsobu je extrakcia voľných sulfonových kyselín zo sulfonačnej zmesi po oddelení kyselinových živíc vodnoalkoholickým roztokom a v zmiešaní získaného extraktu s uhľovodíkovým rozpúšťadlom za tvorby jednofázovej zmesi, do ktorej sa pridá vodný roztok neutralizačného činidla za miešania. Po rozvrstvení zmesi horná vrstva pozostáva z roztoku sulfonátov a oleja v uhľovodíkovom rozpúšťadle a spodná vodnoalkoholická vrstva obsahuje všetky anorganické soli a voľnú anorganickú zásadu. Popísaná je tu aj varianta prípravy ropných sulfonátov alkalických extrakciou ich vodnoalkoholického roztoku uhľovodíkovým rozpúšťadlom.

Na všetky známe procesy sulfonácie ropných olejových frakcií sa používajú spravidla reaktory, v ktorých sa kvapalná uhľovodíková frakcia privádza do styku so sulfonačným činidlom počas relatívne dlhej doby. Za týchto podmienok dochádza pri sulfonácii k lokálnemu prehriatiu reakčnej zmesi, k tvorbe di- a poly-sulfonových kyselín, k následným reakciám aromatických sulfonových kyselín za tvorby sulfonov, sulfoxidov, polymerizačných a polykondenzačných produktov čiernej farby nerozpustných ani v oleji, ani v sulfonových kyselinách, ani v zmesi oboidvoch. Zmes týchto vedľajších produktov, nazývaná kyselinové živice, je ťažko využiteľná a vzniká aj pri sulfonovaní ropnej olejovej frakcie, obsahujúcej 40 % hmotnostných aromatických uhľovodíkov v kotlových reaktoroch s dokonalým rozptylom SO_3 v sulfonačnej zme-

si. Získa sa len 14 % hmotnostných sulfonátu sodného a zvyšok aromatických uhľovodíkov v množstve 25 % hmotnostných, počítaných na východiskovú ropnú frakciu, sa premení na kyselinové živice.

Tieto nedostatky sú odstránené u spôsobu kontinuálnej výroby sulfonových kyselín, sulfonátov alkalických kovov a amonných a bielych olejov podľa vynálezu, pri ktorom sa olejová frakcia privedie do styku so sulfonačným činidlom a sulfonové kyseliny sa extrahujú z reakčnej zmesi, ktorého podstatou je, že sulfonačné činidlo zložené z 1 až 8 % objemových ~~oxidačného~~ ^{SO₃} v dusíku alebo v inom inertnom plyne, suprudne alebo protiprudne, s výhodou suprudne, reaguje v stieranom filme s olejovou frakciou obsahujúcou aromatické uhľovodíky s ^{mol.} hmotnosťou od 70 do 1000, pri molárnom pomere 0,3 až 1,1 a teplote 5 až 80 °C minimálne dvakrát, pričom medzi sulfonáciami sa extrahujú kyseliny alebo sulfonáty alkalických kovov alebo sulfonáty amonné z reakčnej zmesi. V poslednom reakčnom stupni je molárny pomer aspoň 1,1.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že zníži tvorbu kyselinových živíc na malú hodnotu alebo sa úplne ich tvorba vylúči a na úkor tvorby kyselinových živíc vzrastá výťažok sulfonových kyselín alebo sulfonanov amonných alebo alkalických.

Ropná frakcia sa v týchto reaktoroch môže privádzať do styku so sulfonačným činidlom suprudne, čo je výhodné predovšetkým v prvom, respektíve v prvých sulfonačných stupňoch alebo protiprudne, čo možno aplikovať pri sulfónovaní posledných podielov aromatických uhľovodíkov.

Experimentálne práce ukázali, že reaktivita aromatických uhľovodíkov voči sulfonačnému činidlu je rôzna. V dôsledku toho sa v prvom alebo v prvých sulfonačných stupňoch zúčastňujú reakcie reaktívnejšie aromatické uhľovodíky ako v druhom a v ďalších stupňoch. Ich sulfónové kyseliny podliehajú ľahšie následným reakciám za tvorby kyselinových živíc.

Proces nasulfónovania aromatických uhľovodíkov je preto výhodné rozložiť do niekoľkých stupňov. V prvých stupňoch, kde sa sulfonácie zúčastňujú najreaktívnejšie podiely ropnej frakcie je nutné za účelom zníženia tvorby kyselinových živíc alebo jej zamedzenia, vytvárať mierne sulfonačné podmienky /teplotu, pomer SO_3 k aromatickým uhľovodíkom, krátku zdržnú dobu uhľovodíkov v reakčnej zóne, zamedziť lokálne prehriatie sulfonačnej zmesi, suprúdne privádzanie hmôt do kontaktu/. V ďalších sulfonačných stupňoch treba reakčné podmienky zostrovať.

Sulfonačné reaktory so stieraným filmom kvapaliny vytvárajú reakčné podmienky, priaznivé pre každý sulfonačný stupeň, čím umožňujú znížiť tvorbu kyselinových živíc na malú hodnotu, alebo ju úplne vylúčiť.

Reakčná zmes sa zdržiava v reakčnej zóne len niekoľko sekúnd. Vo filmovej stieranej vrstve reaktantov je možné udržať zvolenú teplotu bez miestneho prehrievania. Plynné sulfonačné činidlo je v nich možné privádzať do styku s východiskovou ropnou frakciou ako suprúdne, tak protiprúdne.

Skrátenie kontaktnej doby ropnej frakcie so sulfonačným činidlom v jednom stupni na niekoľko sekúnd, rozloženie sulfonačného procesu do dvoch, s výhodou do viacerých stupňov sulfonačných pracujúcich so stieraným filmom reaktantov, možnosť nastavenia exaktne stanovených režimov v jednotlivých stupňoch, ako je teplota a pomer SO_3 k aromatickým uhľovodíkom, má za následok, že vo filmových reaktoroch vzniká len malé množstvo kyselinových smôl, alebo vôbec žiadne.

Okrem vlastného sulfonačného procesu vytváraného sulfonačným zariadením a podmienkami sulfonácie, má na tvorbu kyselinových živíc vplyv typ a množstvo aromatických uhľovodíkov v ropnej frakcii. Experimenty ukazujú, že je výhodné odstrániť z ropnej frakcie všetky bi- a polycyklické aromatické uhľovodíky a ponechať v nej len deriváty benzénu.

Sulfonačná teplota sa môže pohybovať od 25 do 80 °C. Jej optimom je dané reaktivitou uhľovodíkov v jednotlivých stupňoch. Najnižšia hodnota teploty je daná viskozitou sulfonačnej zmesi v jednotlivých stupňoch. Možno pracovať pri rovnakej teplote vo všetkých sulfonačných stupňoch. Experimentálne práce ukazujú, že je výhodné zvyšovať sulfonačnú teplotu so vzrastom sulfonačných stupňov. Na zníženie viskozity možno použiť vhodné inertné zriedovadlo a znížiť potom sulfonačnú teplotu.

Po každom sulfonačnom stupni je nutné zo sulfonačnej zmesi odstrániť produkty sulfonácie extrakciou a to buď vo forme sulfónových kyselín alebo vo forme sulfónanov amonných alebo alkalických. Sulfónové kyseliny sa extrahujú vodným roztokom metanolu alebo etanolu. Ak sa extrakcia produktu sulfonácie deje vodnoalkoholickým roztokom alkalického neutralizačného činidla alebo ^{amoniakom}, získajú sa alkalické ropné sulfonáty alebo sulfonáty amonné.

Molárny pomer sulfonačného činidla k aromatickým uhľovodíkom v ropnej frakcii môže byť rovnaký vo všetkých sulfonačných stupňoch prevádzkovaných v stieraných filmoch reaktantov. Experimenty ukazujú, že tento pomer je vhodné zvyšovať so zvyšujúcim sa počtom sulfonačných stupňov. Môže sa pohybovať od 0,3 v prvom stupni do minimálne 1,1 v poslednom sulfonačnom stupni.

V ďalšom sú uvedené príklady.

Príklad 1

Ropná olejová frakcia obsahujúca 38 % hmotnostných monocyklických aromatických uhľovodíkov a s priemernou molekulovou hmotnosťou 350, sa privedie suprúdnne so zmesou obsahujúcou 5 % objemových SO₃ v dusíku do kontaktu v reaktore so stieraným filmom, kvapaliny v molárnom pomere SO₃ k aromatickým uhľovodíkom 0,5. Teplota v stieranom filme sa udržiava na hodnote 40 °C ± 0,5 °C. Reagujúce látky zotrúvajú v reakčnej zóne stieraného filmu kvapaliny 20 sekúnd. Vytvorí

223 490

sa 90 % z teoretického výťažku aromatických sulfónových kyselín. Sedimentáciou počas 2 hodín pri teplote 30 °C sa zo sulfonačnej zmesi oddelí jedno percento kyselinových živíc počítané na sulfonačnú zmes. Po oddelení kyselinových živíc sa sulfonačná zmes extrahuje v rotačnej diskovej kolone vodným roztokom metanolu o koncentrácii 60 %. Sulfónové kyseliny sa z oleja vyextrahujú tak, že ich zvyškový obsah v oleji je 0,05 % hmotnostného.

Metylalkohol sa z olejovej frakcie vydestiluje a olejová frakcia sa podrobí sulfonácii v druhom stupni. Sulfonácia v druhom stupni sa robí rovnakým spôsobom ako v prvom s tým rozdielom, že v stieranom filme sa teplota udržiava na hodnote 43 °C a molárny pomer SO_3 k aromatickým uhľovodíkom je 0,7.

Ropná frakcia sa sulfónuje v piatich stupňoch a postupuje sa rovnakým spôsobom ako v prvom stupni s tým rozdielom, že v treťom stupni sa udržiava teplota v stieranom filme kvapaliny pri 45 °C a molárny pomer SO_3 k aromatickým uhľovodíkom je 0,9.

V štvrtom stupni sa teplota v stieranom filme kvapaliny udržiava pri 50 °C a molárny pomer SO_3 k aromatickým uhľovodíkom je 1,2.

V piatom stupni sa teplota v stieranom filme kvapaliny udržiava na hodnote 55 °C a molárny pomer SO_3 k aromatickým uhľovodíkom v ropnej frakcii je 1,5.

Po piatom stupni sa sulfónové kyseliny extrahovali vodnoalkoholickým roztokom metylalkoholu, potom sa vzniknutý olej neutralizuje 3%-ným vodnoalkoholickým roztokom metylalkoholu. Metylalkohol rozpustený v oleji sa oddestiluje a olej sa adsorpčne rafinuje aluminosilikátom o obsahu 4 % hmotnostných, počítaných na ropnú frakciu. Získa sa biely olej. Zo sulfónových kyselín sa metylalkohol oddestiluje.

Príklad 2

223 490

Postupovalo sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa sulfonačná zmes po oddelení kyselinových živíc extrahovala vodnoalkoholickým roztokom hydroxidu sodného o koncentrácii 3,5 % hmotnostného.

P R E D M E T V Y N Á L E Ž U

Spôsob kontinuálnej výroby sulfonových kyselín, sulfonátov alkalických kovov a amonných a bielych olejov, pri ktorom sa olejová frakcia privedie do styku so sulfonačným činidlom a sulfonové kyseliny alebo sulfonáty alkalických kovov alebo amonné sa extrahujú z reakčnej zmesi, vyznačujúci sa tým, že sulfonačné činidlo, zložené z 1 až 8 % objemových oxidu sirového SO_3 v dusíku alebo v inom inertnom plyne supprúdne alebo protiprúdne, s výhodou supprúdne, reaguje v stieranom filme s olejovou frakciou, obsahujúcou aromatické uhľovodíky, s hmotnosťou od 78 do 1000, pri molárnom pomere 0,3 až 1,1 a teplote 5 až 80 °C aspoň dvakrát, pričom medzi sulfonáciami sa extrahujú sulfonové kyseliny alebo sulfonáty alkalických kovov alebo sulfonáty amonné z reakčnej zmesi a v poslednom sulfonačnom stupni je molárny pomer aspoň 1,1 a v prvom sulfonačnom stupni je teplota nižšia ako v nasledujúcich sulfonačných stupňoch.