



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 30.11.1968 (P. 130 336)

Pierwszeństwo: 01.12.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1972

Opis patentowy opublikowano: 04.06.1974

Kl. 12o,23/01

MKP C07c 139/14

Twórca wynalazku: Erich Schuierer

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius
& Brüning, Frankfurt n/Menem (Niemiecka Re-
publika Federalna)

Sposób oczyszczania olefinosulfonianów sodowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania olefinosulfonianów sodowych, które uzyskuje się bezpośrednio przy sulfonowaniu olefin o łańcuchu prostym, zawierających 12 — 24 atomów węgla w cząsteczce, za pomocą trójtlenku siarki, przy czym otrzymane surowe produkty zubożają się ługiem sodowym i ekstrahuje alkoholami zawierającymi 3 — 10 atomów węgla w cząsteczce.

Olefinosulfoniany o długim łańcuchu, które uzyskuje się przy hydrolizie sulfonowanych olefin, stosuje się jako związki powierzchniowo czynne w procesie prania. Ich zaletą w porównaniu z innymi detergentami jest łatwość biologicznej degradacji, jak również niska cena alfaolefin stosowanych jako surowce wyjściowe.

Sulfonowanie α -olefin o łańcuchu prostym za pomocą trójtlenku siarki [I.E. Woodbridge, Journal of the American Oil Chemist's Society, 1958, str. 528 i następne oraz Industrial and Engineering Chemistry 41, 1923 (1949)] można przeprowadzać w rozpuszczalnikach, na przykład w ciekłym dwutlenku siarki, trójtlenku fosforu i chlorowanych węglowodorach, a także bez rozpuszczalnika.

Wadą sposobu bezpośredniego, w którym na olefiny działa się gazowym trójtlenkiem siarki w temperaturze od 70 do 90°C i pochłania się używane przy tym produkty reakcji w nadmiarze ługu sodowego, przy czym następuje hydroliza i zubożenie, jest to, że powstają wówczas produkty silnie zabarwione, które wymagają dodatko-

2

wego oczyszczania. Można na przykład wybielać uzyskane w ten sposób roztwory olefinosulfonianów ozonem i nadtlenkiem wodoru w środowisku alkalicznym i następnie odparowywać na walcach suszących. Jednakże także te wybielone produkty mają jeszcze lekko żółtawe zabarwienie, tak że nie nadają się one do specjalnych celów, na przykład jako dodatki do past do zębów. Natomiast produkty uzyskiwane przez sulfonowanie w obecności rozpuszczalników są jakościowo lepsze, ale za to trzeba się liczyć przy zastosowaniu tego sposobu ze stratami rozpuszczalników, a także z reakcjami ubocznymi, jak na przykład w przypadku zastosowania trójtlenku fosforu jako rozpuszczalnika zgodnie z równaniem reakcji



jak również podczas odzyskiwania trójtlenku fosforu. Ze względów czysto ekonomicznych należałoby więc dążyć do zastosowania sposobu polegającego na reakcji bezpośredniej przy jednoczesnym polepszeniu jakości wytwarzanych produktów. Próby usunięcia zanieczyszczeń z wodnych roztworów przez wytrząsanie z rozpuszczalnikami organicznymi, na przykład z chlorowanymi i nie chlorowanymi węglowodorami, eterami lub wyższymi alkoholami nie udają się dlatego, że zanieczyszczenia są o wiele łatwiej rozpuszczalne w wodzie niż w rozpuszczalnikach.

Zawodzą w tym przypadku również stałe adsor-

benty, jak węgiel aktywny, ziemia bieląca itd. Krystalizacja produktów z roztworów wodnych nie dawała dotychczas pozytywnych wyników z powodu ich niejednorodnego składu chemicznego. Tak na przykład produkt reakcji heksadecenu składa się z około 50% heksadecenosulfonianu sodowego, z 45 — 47% heksadecenosulfonianu dwusodowego i z 2 — 5% siarczanu sodowego. Rozpuszczalność stałych olefinosulfonianów sodowych w zwykłych, takich rozpuszczalnikach, jak chlorowane i nie chlorowane węglowodory, etery, aceton, dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, metanol lub etanol jest natomiast tak mała, że wyklucza oczyszczanie przez krystalizację.

Obecnie nieoczekiwano stwierdzono, że oczyszczanie olefinosulfonianów uzyskanych w sposób bezpośredni i następnie wybielonych jest możliwe przez obróbkę drobno zmielonego suchego produktu, na przykład w aparacie ekstrakcyjnym, alkoholami alifatycznymi, zwłaszcza alkoholami, zawierającymi 3 — 10 atomów węgla w cząsteczce, a zwłaszcza n-butanolem, w ciągu okresu czasu wynoszącym od kilku godzin do kilku dni przy zastosowaniu 5-30-krotnego, korzystnie 8-25-krotnego nadmiaru w przeliczeniu na ciężar olefinosulfonianów.

Podczas ekstrakcji zanieczyszczenia zostają praktycznie rozpuszczone i usunięte, natomiast olefinosulfonian pozostaje prawie wcale nie rozpuszczony. Jeżeli prowadzi się na przykład ekstrakcję n-butanolem w aparacie Soxhleta, to w gilzie pozostaje 60 — 80% bezbarwnego olefinosulfonianu. Ta część produktu zawiera całą ilość siarczanu sodowego. Dalsze 10—30% można odzyskać jako biały krystaliczny osad z roztworu n-butanolu. Reszta odpowiada zanieczyszczeniom, które pozostają jako oleisty produkt przy odparowywaniu rozpuszczalnika. Uzyskiwany przy ekstrakcji biały olefinosulfonian może jeszcze zawierać po wysuszeniu resztki rozpuszczalnika, które mogłyby przeszkadzać podczas dalszej przeróbki. Resztki te można jednak usunąć przez kilkakrotne wymywanie metanolem lub etanolem i następnie suszenie w temperaturze 60 — 150°C.

Można także stosować mieszaniny wymienionych alkoholi zawierających 3 — 10 atomów węgla w cząsteczce.

Efektu uzyskanego w wyniku takiego oczyszczania nie można było oczekiwać, gdyż inne polarne rozpuszczalniki, jak metanol, etanol, aceton, octan etylu i acetonitryl nie dają w tym przypadku pozytywnych wyników.

Przykład I. 500 g suchego, surowego heksadecenosulfonianu sodowego, który składa się z około 50% heksadecenosulfonianu sodowego, 47% heksadecenosulfonianu dwusodowego i 3% siarczanu sodowego, obrabia się w aparacie Soxhleta w ciągu 48 godzin za pomocą 4 kg n-butanolu. Uzyskuje się przy tym 65% nierozpuszczalnej pozostałości, zaś 26% wsadu odzyskuje się z roztworu przez krystalizację. Obydwa te produkty przemyna się następnie metanolem i suszy w temperaturze 110°C. Są one absolutnie bezbarwne i bezwonne. W wy-

niku analizy stwierdzono, że nie rozpuszczony produkt składa się z 49% heksadecenosulfonianu sodowego, 46,4% heksadecenosulfonianu dwusodowego i 4,6% siarczanu sodowego, zaś produkt odzyskany z roztworu przez krystalizację z 51% heksadecenosulfonianu sodowego i 49% heksadecenosulfonianu dwusodowego. Po odparowaniu ługu macierzystego pozostaje 9% wsadu w postaci brunatnego oleju.

Przykład II. 500 g suchego heksadecenosulfonianu sodowego obrabia się za pomocą 5 kg izopropanolu w sposób opisany w przykładzie I. Uzyskuje się przy tym 55% nie rozpuszczonej pozostałości, zaś z roztworu odzyskuje się przez krystalizację 36% wsadu.

Przykład III. 500 g suchego heksadecenosulfonianu sodowego ekstrahuje się za pomocą 6 kg alkoholu amyłowego w sposób opisany w przykładzie I. Uzyskuje się przy tym 73% nie rozpuszczonej pozostałości, zaś z roztworu odzyskuje się przez krystalizację 17% wsadu.

Przykład IV. 500 g suchego zabarwionego heksadecenosulfonianu sodowego miesza się w ciągu trzech dni pod chłodnicą zwrotną z 25-krotną ilością mieszaniny, składającej się z równych części n-propanolu, n-butanolu i alkoholu decylowego. Po ochłodzeniu odsącza się 87% nie rozpuszczonego białego olefinosulfonianu zawierającego 3,5% siarczanu sodowego, osad przemyna się metanolem i suszy przez 2 dni w temperaturze 150°C.

Przykład V. 500 g surowego suchego olefinosulfonianu sodowego, zawierającego 54% olefinosulfonianu sodowego o składzie 2% C₁₇, 22% C₁₈, 39% C₁₉, 32% C₂₀ i 5% C₂₁ oraz 38,2% olefinosulfonianu dwusodowego o takim samym składzie i 7,8% siarczanu sodowego, obrabia się w aparacie Soxhleta w ciągu 48 godzin za pomocą 4 kg n-butanolu. 66% wsadu pozostaje nie rozpuszczone; pozostałość ta składa się z 52% olefinosulfonianu sodowego o składzie, jak podano powyżej, 36,2% olefinosulfonianu dwusodowego o składzie, jak podano powyżej, i 11,8% siarczanu sodowego. Z roztworu można odzyskać przez krystalizację dalsze 26% wsadu; ta część produktu składa się z 52% olefinosulfonianu sodowego o składzie, jak podano powyżej, i 48% olefinosulfonianu dwusodowego o składzie, jak podano powyżej. Dalszy przerób odbywa się, jak opisano w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania olefinosulfonianów sodowych, uzyskanych przy sulfonowaniu olefin o łańcuchu prostym, zawierających 12 — 24 atomów węgla w cząsteczce, za pomocą trójtlenku siarki bez użycia rozpuszczalnika i następnie zubożonego ługiem sodowym, **znamienny tym**, że surowy, suchy produkt ekstrahuje się nasyconymi alkoholami alifatycznymi, zawierającymi 3 — 10 atomów węgla w cząsteczce.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaniny wymienionych alkoholi.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się n-butanol.