

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

117979

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.06.78 (P. 207 607)

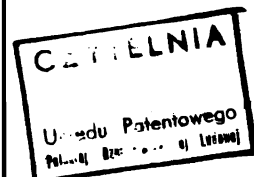
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1983

Int. Cl.³

C07C 143/34
C10M 1/40



Twórcy wynalazku: Włodzimierz Montewski, Lidia Burczyk, Kazimierz Chłobowski, Elżbieta Przyłuska, Winicjusz Stanik, Eugeniusz Tokarczyk, Czesław Zięba, Jan Moskała, Jan Cyran, Robert Bachłaj

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania olejorozpuszczalnych kwasów dwualkilobenzenosulfonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów dwualkilobenzenosulfonowych przydatnych do otrzymywania olejorozpuszczalnych detergentów metalicznych. Dla uzyskania wysokiej jakości olejorozpuszczalnych detergentów metalicznych powszechnie stosowane są kwasy naftosulfonowe, jednakże ich deficyt spowodował, że w charakterze zamienników naturalnych kwasów naftosulfonowych stosuje się syntetyczne kwasy alkilobenzenosulfonowe o zdefiniowanej strukturze chemicznej.

Znane są sposoby wytwarzania kwasów sulfonowych, z różnych surowców, które stosuje się do w/w celów. Są to zarówno naturalne jak i syntetyczne alkiloaromaty, których łańcuch boczny pochodzi od polimerów lub kopolimerów olefinowych, a zawartość atomów węgla w tym łańcuchu wynosi 18—26. Wg patentu W. Brytanii nr 1172 779 firmy ESSO Standard Societe Anonyme Francaise, otrzymuje się kwasy alkilobenzenosulfonowe z alkiloaromatów wytwarzanych z benzenu i polipropylenów w obecności katalizatora BF_3 i poddaniu ich procesowi sulfonowania ciekłym SO_3 w środowisku ciekłego SO_2 , w temp. — 10°C.

Oczyszczanie surowych kwasów sulfonowych od zanieczyszczeń typu gudronów przeprowadza się przez rozpuszczanie ich w czystym heksanie, a następnie dekantacji i przemyciu heksanowego roztworu kwasów sulfonowych stężonym kwasem solnym.

2

Znane są również próby wytwarzania kwasów sulfonowych, a następnie z nich detergentów barowych, stosując w charakterze surowców wyjściowych pozostałości po destylacji monoalkilobenzenu, która jest produktem odpadowym w procesie wytwarzania monoalkilobenzenu. Jakość otrzymanych z nich detergentów olejowych (wg Pat. PRL nr 68 269) nie jest odpowiednia dla uszlachetniania olejów silnikowych. W trakcie prowadzonych prób stwierdzono bowiem, że w uzyskaniu dobrej jakości kwasów sulfonowych przeszkadzają dwufenyloalkany i węglowodory dwupierścieniowe — produkty uboczne tworzące się w czasie alkilacji benzenu chloropochodnymi n-parafin.

15 Sposób wytwarzania olejorozpuszczalnych kwasów dwualkilobenzenosulfonowych według wynalazku polega na tym, że monoalkilobenzen o łańcuchu bocznym C_{10} — C_{13} poddaje się alkilacji chloroparafina o łańcuchu C_{10} — C_{13} i zawartości chloru 5—8% w obecności aktywnego kompleksu AlCl_3 i wiórów glinowych, przy czym jest zachowany stosunek moliowy alkilobenzenu do monochloroparafiny 1:1 do 1:5.

25 Uzyskany alkilat oczyszcza się od kompleksu katalizacyjnego przez odstanie i filtrację klarującą przy użyciu pomocy filtracyjnej lub przez zobojętnienie roztworem NaOH . Następnie mieszaninę reakcyjną poddaje się destylacji frakcjonującej.

30 Wydzielone z alkality parafinę i alkilobenzen

zawraca się do procesu, a frakcję dwualkilobenzenową poddaje się sulfonowaniu gazem, zawierającym 4–10% SO_3 , w temperaturze 50–80°C. Otrzymany surowy sulfokwas rozcieńcza się frakcją heksanową lub benzyną ekstrakcyjną i przez

separację oddziela się warstwę kwaśnych odpadów. Czysty kwas sulfonowy wydziela się przez odparowanie rozpuszczalnika tj. heksanu lub benzyny ekstrakcyjnej w temperaturze nie przekraczającej 100°C.

Istotne znaczenie dla jakości otrzymywanych według wynalazku kwasów sulfonowych posiada oczyszczenie alkaliu przed poddaniem go sulfonowaniu. W tym celu mieszaninę uzyskaną po oddzieleniu katalizatora poddaje się destylacji frakcjonującej, nieprzereagowane parafiny i alkilbenzen zawraca się do procesu, a frakcję dwualkilobenzenową poddaje się sulfonowaniu. W procesie destylacji frakcjonującej odbiera się do temperatury 250°C — frakcję n-parafin, do temperatury 350°C — frakcję monoalkilbenzenu, a frakcję dwualkilbenzenosulfonową o zawartości monoalkilbenzenu nie wyżej 5%, frakcji wrzących powyżej 450°C nie wyżej 20%, kieruje się do reakcji sulfonowania. W przypadku wyższej zawartości frakcji wrzących powyżej 450°C, frakcję dwualkilbenzenosulfonową kieruje się do rektyfikacji próżniowej przy ciśnieniu niższym od 2660 Pa i otrzymuje się dwualkilobenzeny nie zawierające więcej niż 10% frakcji wrzących powyżej 450°C.

Sulfonowanie frakcji dwualkilbenzenosulfonowej przeprowadza się gazem zawierającym 4–10% SO_3 w temperaturze 50–80°C. Otrzymane surowe kwasy dwualkilbenzenosulfonowe zawierają do 5% kwasu siarkowego i kwaśnych substancji odpadowych.

Zanieczyszczenia wydzielane są w postaci frakcji ciężkiej zaś roztwór kwasów kieruje się do destylacji, w której wydziela się czysty rozpuszczalnik zawracany do procesu ekstrakcji. Dla zachowania odpowiedniej jakości sulfokwasów w kubic destylacyjnym nie należy przekraczać temp. 100°C. Otrzymane po destylacji sulfokwasy zawierają do 0,5% kwasu siarkowego i substancji kwaśnych i są bardzo dobrym surowcem do wytwarzania olejorozpuszczalnych detergentów barowych, wapniowych i magnezowych o różnej rezerwie alkalicznej.

Przykład 1. W kaskadzie trzech reaktorów pojemności 9 m³ przeprowadza się alkilację benzenu do monoalkilbenzenu o stosunku moliowym benzenu i chloro-n-parafiny (o łańcuchu C_{10} – C_{13}) równym 1:10 z zużyciem kompleksu glinowego i wiórów glinowych jako katalizatora. Produkt reakcji po zobojętnieniu poddaje się destylacji, a wydestylowany benzen i n-parafiny zawraca się do procesu wytwarzania monoalkilbenzenu.

Monoalkilbenzen z kolumny rektyfikacyjnej skierowuje się do produkcji detergentów piorących, zaś pozostałość po destylacji poddaje się sulfonowaniu gazem SO_3 .

Sulfonowanie prowadzi się w laboratoryjnym reaktorze szczelinowym w temperaturze 50–55°C używając gazu o zawartości 4–5% SO_3 .

Wzrost liczby kwasowej jest następujący (tab. 1).

Po trzech godzinach sulfonowania zwiększa się stężenie SO_3 w gazie sulfonującym do 8%. Wzrost liczby kwasowej następuje zdecydowanie szybciej i kształtuje się następująco (tab. 2).

Otrzymana po sulfonowaniu mieszanina zawiera dużą ilość zanieczyszczeń w postaci substancji

Tabela 1

Czas sulfon (godz)	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,5	3,0
LK(mg KOH/g)	2,3	3,6	4,4	6,8	8,6	9,4	14,4	18,1	24,1

Tabela 2

Czas sulfon (godz)	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
LK(mg KOH/g)	34,8	44,7	61,0	74,4	99,5	113,9

Dla podwyższenia ich jakości poddaje się je oczyszczaniu. W tym celu rozcieńcza się surowe sulfokwasy frakcją heksanową lub benzyną ekstrakcyjną w ilości 1 część wagowa sulfokwasów na 0,5–5 części wagowych rozpuszczalnika. Korzystnie jest stosować 1 do 1,5 części wagowych rozpuszczalnika na jedną część wagową kwasów sulfonowych. Po wymieszaniu poddaje się medium separacji, którą można wykonywać w sposób periodyczny lub ciągły.

kwaśnych: gudronów i kwasu siarkowego. Zanieczyszczenia te mają tendencję do oddzielania się. Warstwa górna po rozdzieleniu posiada LK — 87,2 mg KOH/g zaś liczbę anilinową 62,2.

Przykład II. Postępowano jak w przykładzie I, używając do sulfonowania gazu o zawartości 8% SO_3 i prowadząc reakcję w temp. 60–65°C.

Uzyskano następujący wzrost LK (tab. 3).

Tabela 3

Czas sulfon. (godz.)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
LK (mg KOH/g)	8,8	22,4	32,6	46,7	58,1	61,9	66,0	96,1

Przykład III. W reaktorze szklanym pojemności 6 l zaopatrzonym w mieszadło, termometr i wkraplacz prowadzi się reakcję alkilacji monoalkilobenzenu o łańcuchu bocznym C₁₀—C₁₃ chloro-*n*-parafiną o łańcuchu C₁₀—C₁₃ przy stosunku 15 molowym reagentów 1:1 w obecności chlorku glinu i kompleksu glinowego otrzymanego przy stosunku AlCl₃ do wiórów glinowych 1:10.

Oczyszczanie produktów reakcji od chlorowodoru zaadsorbowanego i katalizatora prowadzi się 20 przy pomocy ziemi krzemkowej i przedmuchu azotem. Po osiągnięciu pH 6—7 produkt poddaje się destylacji i rektyfikacji. Do temp. par 250°C odbiera się *n*-parafiny, a w temperaturze 250—350°C

Surowe kwasy sulfonowe poddaje się oczyszczeniu dla usunięcia kwasu siarkowego i substancji kwaśnych przez rozcieńczenie frakcją heksanową w ilości 1 część wagowa na 1 część wagową surowego kwasu sulfonowego, a po odstaniu poddaje się rozdzielowi uzyskane dwie warstwy. Warstwę heksanową poddaje się następnie destylacji przestrzegając, aby temp. w kubie nie przekraczała 100°C. Otrzymuje się kwasy sulfonowe zawierające 0,5% substancji kwaśnych (w przeliczeniu na kwas siarkowy).

Przykład IV. Prowadzono reakcję alkilacji jak w przykładzie III. Oczyszczony od katali-

Tabela 4

Czas sulfon. (min)	15	30	45	60	75	90	105
LK (mg KOH/g)	40,8	55,8	70,3	87,6	102,2	123,5	136,9
Kwas siarkowy i subst. kwaśne, %	1,4	1,8	2,3	2,8	3,4	4,1	4,3
Kwasy sulfonowe, %	23,6	33,8	43,4	53,5	62,8	73,3	83,5

monoalkilobenzen, które kieruje się ponownie do reakcji. Pozostałość o składzie:

monoalkilobenzen 4 %

dwualkilobenzen 79 %

trój- i polialkilobenzeny 17 %

skierowuje się do reakcji sulfonowania, którą prowadzi się w reaktorze laboratoryjnym szczelnym o szerokości szczeliny 1 mm, obrotach reaktora 900/minutę, przy podawaniu surowca z szybkością 4,0 l/h w temp. 50—55°C i stężeniu gazu sulfonującego 8,3%.

Uzyskuje się następujący, szybki przyrost liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej (tab. 4).

40 zatora produkt poddaje się destylacji frakcjonującej odbierając do 250°C *n*-parafiny, od 250 do 350°C monoalkilobenzen- od 350 do 450°C dwualkilobenzen.

Frakcję odebraną w temp. 350—450°C o składzie

45 monoalkilobenzen 5 %

dwualkilobenzen 86 %

trój- i polialkilobenzen 9 %

kieruje się do reakcji sulfonowej w reaktorze jak w przykładzie III. Sulfonowanie prowadzono gazem o stężeniu SO₂ 5,6 %.

50 Uzyskuje się szybki przyrost liczby kwasowej i kwasów sulfonowych (tab. 5).

Tabela 5

Czas sulfon (min)	15	20	45	60	75	90	105
LK mg KOH/g	42,4	55,4	67,1	90,2	104,9	119,5	136,0
Kwas siarkowy i subst. kwaśne, %	1,3	1,6	2,0	2,7	3,0	3,5	4,1
Kwasy sulfon. %	26,0	34,2	40,5	54,8	69,5	73,5	82,7

Surowe kwasy sulfonowe poddaje się oczyszczaniu frakcją heksanową w ilości 1:3 części wagowych. Po rozdziale i destylacji jak w przykładzie III otrzymuje się kwasy sulfonowe zawierające 0,45% substancji kwaśnych w przeliczeniu na H_2SO_4 .

Przykład V. Prowadzi się reakcję alkilacji jak w przykładzie III. Produkt poreakcyjny oczyszcza się od katalizatora i chlorowodoru 10% r-r'em NaOH. Zneutralizowany alkilat poddaje się destylacji frakcjonującej. Odebrany dwualkilobenzen kieruje się do sulfonowania uzyskując wyniki jak w przykładzie IV.

Sulfonian baru

o CLZ = 63,1 mg KOH/g i zaw. Ba 11,3 %

Sulfonian wapnia

o CLZ = 93,6 „ „ Ca 4,4 %

Sulfonian wapnia

o CLZ = 310,0 „ „ Ca 13,2 %

Sulfonian magnezu

o CLZ = 379,9 „ „ Mg 8,8 %

Tabela 6

Czas sulfon. (min)	15	30	45	60	75
LK (mg KOH/g)	42,3	53,2	74,4	89,2	102
H_2SO_4 (%)	1,3	1,6	2,1	2,5	2,9
Kwas sulfonowy (%)	25,9	34,1	48,3	58,1	86,9

Poddaje się również sulfonowaniu pozostałości o składzie:

monoalkilobenzen — 9 %
dwualkilobenzen — 65 %
trój- i polialkilobenzeny — 26 %

gazem o stężeniu SO_3 5,6 %. Początkowy szybki wzrost liczby kwasowej i kwasów sulfonowych zostaje zahamowany przez gwałtowny wzrost lepkości uniemożliwiający prowadzenie reakcji sulfonowania.

Przykład VI. Proces alkilacji monoalkilobenzenu chloro-n-parafinami prowadzi się w dwóch ułożonych kaskadowo reaktorach przemysłowych pojemności 23 m³ każdy, przy obciążeniu 7 m³/h monoalkilobenzenu w temp. 50–60°C. Uzyskuje się przereagowanie chloro-n-parafin wyrażone wskaźnikiem 0,6% chloru w alkilacie. Po zobojętnieniu mieszaninę reakcyjną poddaje się destylacji frakcjonującej uzyskując dwualkilobenzen o początku wrzenia 353°C i zawierający 5% monoalkilobenzenu oraz 2% trój- i polialkilobenzenów.

Dwualkilobenzen o powyższych właściwościach poddaje się sulfonowaniu gazowym SO_3 w sposób ciągły w kaskadzie 5-ciu reaktorów, z których każdy posiada pojemność 0,6 m³. Uzyskuje się kwasy dwualkilobenzenosulfonowe o LK 123 mg KOH/g i zawartości kwasu siarkowego 2 %.

Przykład VII. Z kwasów sulfonowych otrzymanych w sposób opisany w przykładzie III i IV otrzymano następujące detergenty metaliczne o rezerwie alkalicznej 60–400 mg KOH/g:

Detergent Ca o CLZ 310 użyto do sporządzania oleju silnikowego Marinol 414 o składzie:

Olej bazowy 84,698 %
Detergent Ca 15,0 %
Depresator 3,0 %
Dodatek przeciwpienny 0,002 %

Olej ten badano na silniku Petter AV-1 wg BN-65/0535-14 uzyskując akceptację na poziomie 59,16 punktów na 60 możliwych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania olejorozpuszczalnych kwasów dwualkilobenzenosulfonowych przez sulfonowanie gazowym SO_3 alkiloaromatów, **znamienny tym**, że monoalkilobenzen o łańcuchu bocznym C_{10} – C_{13} poddaje się alkilacji chloroparafina o łańcuchu C_{10} – C_{13} i zawartości chloru 5–8% w obecności aktywnego kompleksu $AlCl_3$ i wiórów glinowych, przy stosunku molowym alkilobenzenu do monochloroparafiny 1:1 do 1:5, a uzyskany alkilat oczyszcza się od kompleksu katalitycznego przez odstanie i filtrację klarującą przy użyciu pomocy filtracyjnej lub przez zobojętnienie roztworem NaOH, po czym mieszaninę reakcyjną poddaje się destylacji frakcjonującej, parafinę i alkilobenzen zawraca się do procesu, a frakcję dwualkilobenzenową poddaje się sulfonowaniu gazem, zawierającym 4–10% SO_3 , w temperaturze 50–80°C, a następnie otrzymany surowy sulfokwas rozcieńcza się frakcją heksanową lub benzyną ekstrakcyjną i przez separację oddziela się warstwę kwaśnych odpadów, po czym czysty kwas sulfonowy wydziela się z warstwy ekstraktu przez odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze nie przekraczającej 100°C.