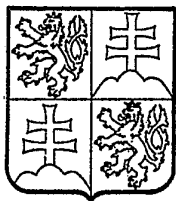


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

272 775

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl. 5
G 07 G 309/03

(21) PV 5569-87. M
(22) Přihlášeno 23 07 87
(30) Právo přednosti od 23 07 86 IT
(21 223 A/86)

(40) Zveřejněno 13 06 90
(45) Vydáno 02 12 91

(72) Autor vynálezu FAGGIAN LUCIO, SAN DONATO MILANESE
FRANCO COSIMO, LOCRI (IT)

(73) Majitel patentu ENIRIGERCHE S. P. A., MILAN (IT)
ENICHEM AUGUSTA S. P. A., PALERMO (IT)

(54) Způsob odstranění n-parafinů

(57) Směsi n-parafinů $C_{12}-C_{18}$ a parafin-sulfonovými kyselinami majícími stejný počet atomů uhlíku, vodu a kyselinou sírovou, získané sulfoxidací uvedených parafinů oxidem siřičitým a kyslíkem v přítomnosti vody a UV záření se stripováním zbaví přebytku oxidu siřičitého a dekantací se zbaví většiny parafinů k získání reziduální směsi. Tato reziduální směs se potom dehydratuje navrženým způsobem až do okamžiku vzniku dvoufázového systému nebo alespoň do okamžiku zakalení směsi a dehydratovaná směs jako taková nebo po oddělení těžší fáze tvořené vodou a kyselinou sírovou se extrahuje nadkritickým oxidem uhličitým, který odstraní n-parafiny, které mohou být opětovně použity v sulfoxidačním procesu.

Vynález se týká způsobu odstranění n-parafinů z jejich směsí s parafinsulfonovými kyselinami.

Parafinsulfonové kyseliny obsahující 12 až 18 atomů uhlíku se obecně připravují sulfoxidací parafinů C_{12} až C_{18} oxidem siřičitým a kyslíkem v přítomnosti vody za použití UV záření pro iniciaci reakce.

Reakční produkt získaný ze sulfoxidačního reaktoru je tvořen směsí obsahující malé množství parafinsulfonových kyselin, vody a kyseliny sírové a převážné množství nezreagovaných n-parafinů.

Většina parafinů může být snadno oddělena z uvedené směsi, avšak podstatná frakce těchto parafinů zůstává v uvedené směsi společně s kyselinou sírovou, vodou a parafinsulfonovými kyselinami. Je důležité poznamenat, že uvedené n-parafiny musí být odstraněny v maximální míře nejenom z obvyklých ekonomických důvodů, ale také proto, že jejich přítomnost v parafinsulfonových kyselinách je nežádoucí.

Dosud existuje několik způsobů pro odstranění n-parafinů ze zbytku směsi, obsahující ještě kyselinu sírovou, kyselinu parafinsulfonovou a vodu, přičemž jeden z těchto způsobů je popsán v evropské patentové přihlášce 131913, a to zejména ve zde uvedeném příkladu 1, kde na směs, obsahující parafinsulfonové kyseliny, nazreagované parafiny, vodu a kyselinu sírovou, působí isopropanolem v množství 15 % za účelem rozdělení směsi na tři oddělené fáze, přičemž horní fáze je v podstatě tvořena n-parafiny, dolní fáze je tvořena vodou, kyselinou sírovou a isopropanolem a střední fáze obsahuje parafinsulfonové kyseliny, kyselinu sírovou, vodu, n-parafiny a isopropanol.

Uvedená střední vrstva se potom smísí s methylenchloridem za vzniku fáze vodného roztoku kyseliny sírové, obsahující isopropanol a malé množství methylenchloridu a oddělené od fáze obsahující parafinsulfonové kyseliny, n-parafiny, vodu, methylenchlorid a kyselinu sírovou, která se neutralizuje sodou, koncentruje a nakonec zahřeje na teplotu 200 °C za účelem oddestilování n-parafinů.

Tento způsob odstranění n-parafinů je zjevně komplikovaný a kromě jeho rozmanitých extrakčních stupňů je ještě nezbytné použít nakonec vysokou destilační teplotu, která každopádně poškozuje požadovaný produkt.

Použitím tohoto známého způsobu je tedy nemožné připravit volné parafinsulfonové kyseliny nebo jejich sole se slabými bázemi, protože tyto jsou nestabilní při vysoké teplotě.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že uvedené nedostatky známého stavu techniky související se separací n-parafinů mohou být velmi jednoduše odstraněny dehydratací směsi (částečným odstraněním přítomné vody) n-parafinů C_{12} - C_{18} , parafinsulfonových kyselin, vody a kyseliny sírové a podrobením dehydratované směsi extrakci nadkritickým oxidem uhličitým, čímž se dosáhne odstranění všech nebo v podstatě všech n-parafinů.

Předmětem vynálezu je způsob odstranění n-parafinů, obsahujících 12 až 18 atomů uhlíku ze směsí uvedených n-parafinů s parafinsulfonovými kyselinami majícími stejný počet atomů uhlíku, vodou a kyselinou sírovou, získaných sulfoxidací směsí n-parafinů C_{12} až C_{18} při teplotě 25 až 50 °C oxidem siřičitým a kyslíkem v přítomnosti vody a UV záření, zahrnující odstranění popřípadě přítomného přebytku oxidu siřičitého z reakční směsi pocházející z reaktoru pro syntézu parafinsulfonových kyselin a dekantování směsi za účelem odstranění většiny parafinů C_{12} až C_{18} , přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že se reziduální směs získaná po odstranění oxidu siřičitého a dekantovaných parafinů dehydratuje až do okamžiku, kdy se vytvoří dvoufázový systém, nebo alespoň do okamžiku, kdy se směs zakalí, potom se dehydratovaná směs extrahuje nadkritickým oxidem uhličitým, který odstraní všechny nebo v podstatě všechny reziduální n-parafiny.

Pokud jde o dehydrataci reziduální směsi, je třeba uvést, že musí být prováděna až do okamžiku, kdy reziduální směs zůstane zakalena, což je znamení začátku tvorby dvoufázového systému. Dehydratace může být prováděna až k dosažení odstranění 85 % původně přítomné vody.

Jestliže se dehydratace reziduální směsi provádí ještě i po vzniku zákalu, potom se vytvoří dvoufázový systém, jehož spodní těžší fáze sestává z vody a kyseliny sírové. Vrchní supernatantová fáze se podrobí extrakci nadkritickým oxidem uhličitým a spodní fáze (voda + kyselina sírová) se odstraní.

Dehydratace může být prováděna pomocí média, které neinterferuje s daným systémem, přičemž může být použito absorpčních, které mají vůči vodě vysokou selektivitu. Nicméně výhodným dehydratačním systémem je regulované odpařování při teplotě nižší než 100 °C, výhodně za vakua při teplotě 50 °C nebo nižší.

Pokud jde o podmínky, při kterých se dehydratovaná směs extrahuje nadkritickým oxidem uhličitým, jsou následující:

extrakční teplota	32 až 80 °C
extrakční tlak	7,5 až 35 MPa
hmotnostní poměr oxidu uhličitého použitého pro extrakci k parafinsulfonovým kyselinám přítomným v dehydratované směsi	1 : 1 až 50 : 1.

Parafinsulfonové kyseliny tvořící směs získanou způsobem podle vynálezu se potom obecně neutralizují o sobě známým způsobem za použití zvolených bází k získání parafinsulfonátů požadovaného typu.

Kyselina sírová obsažená ve směsi získané při způsobu podle vynálezu může být popřípadě separována o sobě známým způsobem, jako například smíšením s vhodnými látkami nebo srážením za vzniku nerozpustných solí.

V následující části popisu je za účelem bližšího objasnění způsobu podle vynálezu uveden příklad konkrétního provedení způsobu podle vynálezu, který má pouze ilustrativní charakter a který rozsah vynálezu nikterak neomezuje.

Příklad

200 g surové směsi (zbavené oxidu siřičitého a přirozeně dekantovaných parafinů) parafinsulfonových kyselin získané sulfoxidací n-parafinů C_{12} - C_{18} a mající následující složení:

parafinsulfonové kyseliny	24,74 % hmot.
n-parafiny C_{12} - C_{18}	26,46 % hmot.
voda	40,94 % hmot.
kyselina sírová	7,86 % hmot.

se předloží do baňky rotační odparky.

V baňce rotační odparky se udržuje teplota nižší, než 45 °C a vakuum, přičemž se voda ze směsi oddestilovává až do okamžiku, kdy se směs zakalí. Až do tohoto okamžiku bylo odpařeno 38,5 g vody. V destilaci se potom pokračuje až do odpaření dalších 7,5 g vody. Zbytek v baňce rotační odparky je tvořen dvěma kapalnými fázemi. Spodní fáze sestávající z vody a kyseliny sírové se oddělí (7,7 g). Vrchní fáze (146,3 g) obsahuje všechny původně přítomné parafinsulfonové kyseliny a parafiny, jakož i malá množství vody a kyseliny sírové.

106,5 g této směsi se zavede do extraktoru laboratorního extrakčního zařízení, které je popsáno dále, a zde extrahuje oxidem uhličitým za nadkritických podmínek.

Extrakce se provádí za extrakční teploty 45 °C, extrakčního tlaku 15 MPa a prosazení oxidu uhličitého 1,72 kg/h. Po dvou hodinách extrakce byl přívod oxidu uhličitého zastaven, potom byl produkt z extraktoru odveden a analyzován.

Má následující složení:

parafinsulfonové kyseliny	58,91 % hmot.
parafiny C_{12} - C_{18}	0,03 % hmot.
voda	28,90 % hmot.

kyselina sírová

12,16 % hmot.

Extrahované parafiny jímány v separátoru byly shledány čistými a mohou být recyklovány zpět do sulfoxidačního reaktoru bez dalšího zpracování.

Na připojeném obrázku je zobrazeno extrakční zařízení použité v uvedeném příkladu.

Toto extrakční zařízení sestává z chladicího cyklu pro kondenzaci oxidu uhličitého v tepelném výměníku 8. Kapalný oxid uhličitý 1 se čerpá membránovým čerpadlem 2 do přehříváče 3 a potom do extraktoru 4. Teplota v přehříváči 3 a v extraktoru 4 se udržuje konstantní a na stejné hodnotě cirkulující vodou z teplotně regulované lázně. Tlak v extraktoru 4 se udržuje konstantní a na požadované hodnotě regulátorem 5 a regulačním ventilem 6.

Oxid uhličitý obsahující produkty extrahované ze surové směsi a přiváděný do extraktoru 4 prochází regulačním ventilem 6 a opouští nadkritický úsek v separátoru 7, kde dochází k odpaření oxidu uhličitého, který se potom kondenzuje v tepelném výměníku 8, aby byl potom vrácen do již popsaného cyklu, zatímco extrakt zůstane v uvedeném separátoru 7. Jakýkoliv dodatečný oxid uhličitý se do systému přivádí vedením 9.

Separátor 7 je opatřen dvěma diametrálně protilehlými pozorovacími otvory pro optickou kontrolu hladiny.

Tato je udržována konstantní nastavením teploty vody přiváděné z druhé teplotně regulované lázně. Tlak v separátoru 7 je udržován také konstantní tlakovým spínačem, který ovládá chladicí cyklus. Uvnitř extraktoru 4 může být uspořádána válcovitá nádoba s horní a dolní základnou z porézní slinuté oceli pro vsádku surového produktu určeného k extrakci. Ve výhodném provedení je extraktor 4 vyplněn náplní z nerezavějící oceli drženou dole perforovaným dnem.

Pro kontinuální přivádění surového produktu určeného k extrakci slouží druhé čerpadlo 10. V tomto případě se rafinovaný produkt odvádí přes ventil 11.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob odstranění n-parafinů obsahujících 12 až 18 atomů uhlíku ze směsí uvedených parafinů s parafinsulfonovými kyselinami, majícími stejný počet atomů uhlíku, vodou a kyselinou sírovou, získaných sulfoxidací n-parafinů C_{12} - C_{18} při teplotě 25 až 50 °C oxidem siřičitým a kyslíkem v přítomnosti vody a UV záření, zahrnující odstranění popřípadě přítomného přebytku oxidu siřičitého z reakční směsi pocházející z reaktoru pro syntézu parafinsulfonových kyselin a dekantování směsi za účelem odstranění většiny parafinů a získání reziduální směsi, vyznačující se tím, že se reziduální směs dehydratuje až do okamžiku vzniku dvoufázového systému nebo alespoň do okamžiku zakalení směsi, potom se dehydratovaná směs extrahuje nadkritickým oxidem uhličitým, který odstraní všechny nebo v podstatě všechny reziduální n-parafiny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se dehydratace provádí regulovaným odpařováním při teplotě nižší, než 100 °C.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se dehydratace provádí za vakua při teplotě 50 °C nebo pod vodíkem.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím že se extrakce nadkritickým oxidem uhličitým provádí při teplotě 32 až 80 °C, tlaku 7,5 až 35 MPa a hmotnostním poměru oxidu uhličitého k parafinsulfonovým kyselinám v dehydratované směsi 1 : 1 až 50 : 1.

