



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204162

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C 11 D 1/14

(22) Přihlášeno 12 10 77

(21) [PV 6609-77]

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 15 12 83

(75)

Autor vynálezu

MORÁK MILAN ing., AUDIOVÁ KARLA ing., ÚSTÍ nad LABEM a
TICHÁ IRMA, ČÍŽKOVICE

(54) Způsob výroby tenzidů

1

Vynález se týká způsobu výroby tenzidů nebo směsi tenzidů působením olea nebo kyseliny sírové na nenasyčené mastné alkoholy.

Alkenylsulfáty jsou vynikajícími tenzidy, které mají lepší aplikační vlastnosti oproti analogickým alkylsulfátům. To se týká zejména dobré prací a smáčecí účinnosti při nízkých i vysokých teplotách. Vysoká rozpustnost alkenylsulfátů, zejména olejylsulfátu a erucylsulfátu, je velmi důležitá pro jejich praktické využití.

Je známo, že při sulfataci nenasyčených mastných alkoholů dochází ke ztrátě dvojných vazeb a na druhé straně, že prací a smáčecí účinnost sulfátů se zvyšuje se stoupajícím podílem dvojných vazeb v produktu.

Při sulfataci nenasyčených alkoholů kyselinou sírovou nebo oleem, které je nutno brát v molekulárním poměru k alkoholu 1,5 až 2,5, dochází kromě žádané sulfatace na hydroxylové skupině také k adici kyseliny sírové na dvojnou vazbu za vzniku hydrogensulfátové skupiny na sekundárním uhlíku. Tyto sekundární hydrogensulfátové skupiny se pak při neutralizaci většinou přemění substitucí na hydroxylové, takže takto připravené sulfáty z olejylalkoholu obsahují značný podíl 9-hydroxyoktadekan-1-

2

-sulfátu nebo 10-hydroxyoktadekansulfátu a stupeň zachování dvojných vazeb se pohybuje mezi 20 až 40 %.

K dosažení vyššího stupně zachovaných dvojných vazeb při přípravě sulfátů z nenasyčených alkoholů, tedy k dosažení vyššího podílu alkenylsulfátů v produktech byla pro sulfataci doporučena řada činidel, o nichž se udává, že zmírňují příliš energické působení běžných sulfatačních činidel nebo chrání dvojnou vazbu nenasyčených alkoholů.

První skupinou takových sulfatačních činidel jsou adukty kysličníku sírového nebo kyseliny chlorsulfonové s kyslíkatými sloučeninami jako jsou ether, dioxan a jiné.

Druhou velkou skupinou sulfonačních činidel jsou kombinace kyseliny sírové, olea, chlorsulfonové kyseliny s močovinou nebo s amidy nižších karboxylových kyselin.

Kromě těchto dvou skupin byla navržena a používána řada dalších speciálních sulfonačních činidel. Z nich je nejvýznamnější postup podle Verley-Baumgartnera využívající sulfatačního působení aduktu kysličníku sírového na pyridin. Také sulfaminová kyselina patří mezi významnější sulfatační činidla nenapadající dvojnou vazbu.

Pro umožnění sulfatace nenasyčených mastných alkoholů plynným kysličníkem

sírovým byl navržen postup, při kterém se do sulfatované suroviny přidávají nízkomolekulární amidy nebo močovina. K dosažení dostatečné rozpustnosti těchto přísad v nenasycených mastných alkoholech je však nutná ještě přísada alkylpolyglykol-etherů, polyglykolů nebo podobných aduktů oxiranu. Dokonalejší řešení sulfatace nenasycených mastných alkoholů plynným kyslíčnickem sírovým představuje postup, při němž se samotná sulfatace vede za podmínek stejných jako při sulfataci nasycených alkoholů, avšak produkt sulfatace se hydrolyzuje při zvýšené teplotě v alkalickém vodném prostředí. Bylo totiž nalezeno, že při sulfataci nastává adice primárně vzniklých alkylhydrogensulfátů na dvojně vazby. Takto vzniklé adukty obsahují dialkylsulfátové skupiny, v nichž je jedna vazba uhlík—kyslík na primárním a jedna na sekundárním uhlíku. V alkalickém vodném prostředí probíhá štěpení aduktů na sekundárním uhlíku převážně eliminačním mechanismem za vzniku alkalických solí alkenylhydrogensulfátů. Podle podmínek při hydrolyze se získají produkty, které obsahují 60 až 95 % zachovalých dvojných vazeb.

Sulfatace kyslíčnickem sírovým je vhodná pro velké výrobní jednotky a vyžaduje značnější investiční náklady. Pro výrobu za malých investičních nákladů je výhodná sulfatace kyselinou sírovou nebo oleem. Bez použití zvláštních opatření (přísad) je však stupeň zachování dvojných vazeb v produktech získaných z nenasycených alkoholů nízký a tudíž mají produkty horší aplikační vlastnosti. Sulfatace za přítomnosti přísad jsou nevýhodné tím, že přísady znamenají zvýšení nákladů na suroviny, v některých případech je možno je regenerovat, což však komplikuje výrobní postup, někdy zůstávají v produktech a snižují jejich čistotu.

Nyní bylo nalezeno, že lze bez přísad a jednoduchým postupem vyrábět produkty se značným stupněm zachovaných dvojných vazeb způsobem podle vynálezu působením olea nebo kyseliny sírové na nenasycené mastné alkoholy nebo na jejich směsi se sulfonovatelnými surovinami pro tenzidy nebo na směsi nenasycených alkoholů se sulfonovanými surovinami pro tenzidy, přičemž množství sulfačního činidla je 1,3 až 2,0 molů veškeré kyseliny sírové na 1 mol sulfovaných surovin a teplota při sulfaci 20 až 85 °C a následujícím převedením na sodné nebo draselné soli, který je vyznačen tím, že se na produkty sulface, které obsahují

n_1 molů volné kyseliny sírové,

n_2 molů kyseliny sírové vázané ve formě hydrogensulfátové skupiny na sekundární uhlíkový atom uhlíkového řetězce

n_3 molů kyseliny sírové vázané ve formě hydrogensulfátové skupiny na primární uhlíkový uhlíkovodíkového řetězce a

n_4 molů kyseliny sírové vázané ve formě

sulfonové kyseliny působí vodným roztokem hydroxidu sodného nebo draselného v molárním množství nejméně $2(n_1 + n_2) + n_3 + n_4$ při teplotě 65 až 130 °C.

Samotná sulfatace se provádí o sobě známými postupy, které ve spojení s alkalickou hydrolyzou za vyšších teplot a za použití stechiometricky definovaného množství hydroxidu alkalického kovu znamenají nový výrobní postup dávající produkty s vysokým stupněm zachování dvojných vazeb mezi 50 až 78 % podle podmínek hydrolyzy. Sulfatovat je možno samotné nenasycené mastné alkoholy, respektive jejich směsi jaké jsou obsaženy v technických produktech. Jako hlavní složky jsou v nich oleylalkohol (9-oktadecen-1-ol) nebo erucylalkohol (12-dokosen-1-ol). Nenasycené alkoholy je také možno sulfatovat spolu s jinými sulfatovanými surovinami pro tenzidy, zejména pak s nenasycenými alkoholy. To mohou být směsi z přírodních zdrojů jako je například alkohol ze spermového oleje nebo uměle připravené směsi ze syntetických nasycených alkoholů a z nenasycených alkoholů. Další možností je vést sulfataci alkoholů ve směsi se sulfonovanými surovinami pro tenzidy, a to zejména směsi nenasycených alkoholů a alkylbenzensulfonovou kyselinou. Přebytek sulfatačního činidla se pohybuje mezi 1,3 až 2,5 molu veškeré kyseliny sírové obsažené v činidle (to znamená i včetně kyslíčnicku sírového v oleu) na 1 mol sulfatovaných sloučenin. Spodní hranice přebytku je dána dosažením dostatečně vysokého stupně sulfatace, horní hranice je omezena tím, že se zvyšováním přebytku již nestoupá stupeň sulfatace, avšak v produktu stoupá podíl síranu sodného nebo draselného. Spodní hranice teploty při sulfataci (20 °C) je omezena jednak bodem tuhnutí výchozí suroviny, jednak tím, že při nízkých teplotách je reakční směs příliš viskózní. Horní hranici teploty (85 °C) vymezuje s teplotou se zvyšující rozsah oxidačních reakcí, které znamenají ztráty na surovině a zhoršení zbarvení produktů. Nejvýhodnější bývá přebytek sulfatačního činidla mezi 1,5 až 1,9 mol na mol sulfatované suroviny.

Pro uskutečnění neutralizace a hydrolyzy se bere podle vynálezu výše definované minimální potřebné množství hydroxidu sodného nebo draselného až pětinašobný přebytek tohoto množství. Minimální množství hydroxidu se snadno určí stanovením čísla zmýdelnění produktu sulface. Použití minimálně potřebného množství pro neutralizaci a hydrolyzu by mělo mít výhodu v tom, že není zapotřebí přebytek hydroxidu po hydrolyze znovu zneutralizovat kyselinou. V praxi bývá však obvykle obtížně zcela přesně dávkovat roztok hydroxidu sodného, takže je výhodnější brát hydroxid v přebytku a tento přebytek pak po hydrolyze podle potřeby zneutralizovat kyselinou. Při takové výrobě je pak výhodné používat 1,05 až 1,2násobné množství minimálního přebytku hydroxi-

du. Při výrobě směsí tenzidů, kdy po hydrolýze se přebytek alkalického hydroxidu neutralizuje kyselým produktem sulfonace nebo sulfatace jiné suroviny pro tenzidy například alkylbenzensulfonovou kyselinou, uplatní se ještě vyšší přebytky hydroxidu podle vynálezu.

V tomto případě se použije několikanásobného přebytku minimálního množství (až pětinasobného), takže se do produktu sulfatace nenasyčeného alkoholu přidává téměř veškeré potřebné množství hydroxidu nutné i pro neutralizaci alkylbenzensulfonové kyseliny. Tak bývá zde výhodné přidávat s hydroxidem co největší množství vody, nejlépe veškerou vodu, potřebnou na celou hotovou směs tenzidů. Velké množství přidávané chladné vody spotřebuje na ohřátí reakční teplo, takže v tomto stupni není zapotřebí chlazení.

Je samozřejmé, že při neutralizaci a hydrolýze nebo při konečné úpravě pH lze do produktu přidávat i jiné pomocné látky, jako jsou regulátory pH, látky tvořící komplexy s ionty těžkých kovů a jiné látky.

Mísení produktu sulfonace s roztokem hydroxidu sodného a hydrolýzu je možné provádět v jednom stupni, výhodnější však je oddělit stupeň směšování od stupně hydrolýzy. Teplota při směšování může být nižší než je teplota při hydrolýze (65 až 130 st. Celsia), výhodné je však vést směšování při teplotě co nejbližší hydrolytické. Při nižších teplotách může totiž probíhat ve větším rozsahu substituční reakce, což vede k nižšímu podílu zachovalých dvojných vazeb. Proto je také důležité vést hydrolýzu při teplotách vyšších. Rozmezí 65 až 130 °C vede ke zvýšení podílu zachovalých dvojných vazeb, výhodnější je pracovat při 90 až 110 °C. Koncentraci při hydrolýze je pro rychlost hydrolýzy vhodné mít co nejnižší, zde platí omezení zředěním na obvyklou obchodní koncentraci tenzidů.

Způsob podle vynálezu má oproti dosud známým postupům řadu výhod. Použití kyseliny sírové nebo olea pro sulfataci je investičně nejlevnějším postupem, lze jej snadno uskutečnit jak v diskontinuálním, tak v kontinuálním uspořádání. Při kontinuálním pochodu se kapalná sulfonační činidla snadno dávkuje, a ani na přesnost jejich dávkování nejsou tak přísné požadavky jako při sulfonaci kysličníkem sírovým nebo chlor-sulfonovou kyselinou. Podle nového postupu není zapotřebí přidávat žádné další pomocné látky, které by pak bylo nutno odstraňovat z produktů nebo které zůstávají v produktu a znečišťují ho. V produktu zůstává zachován daleko vyšší podíl zachovaných dvojných vazeb oproti postupům s kyselinou sírovou nebo oleem bez přísad.

Příklad 1

Do sulfonační baňky bylo předloženo 60 g (0,30 mol) technického oleylalkoholu o

střední hmotnosti 266 g/mol a jodovým číslem 69,5 J/100 g. Při 40 až 45 °C bylo do oleylalkoholu za míchání a chlazení přikapáno během 10 min. 48 g 20% olea (0,513 mol veškeré kyseliny sírové). Z produktu sulfatace byl pak odebrán vzorek a v něm bylo určeno číslo kyselosti (5,34 mval/g) a číslo zmýdelnění (5,65 mval/g) při 20 min. varu s přebytkem 0,1 N KOH. Vypočtené číslo kyselosti pro úplnou konverzi alkoholu na příslušný alkenylhydrogensulfát v přítomnosti přebytečné kyseliny sírové 5,66 mval/g. 112 g produktu sulfatace bylo během 5 min. nalito do roztoku 25,3 g hydroxidu sodného (0,633 mol) ve 200 g vody předehřátého na 80 °C. Pak byla reakční směs hydrolyzována udržováním při 95 °C po dobu 1 h. Po ochlazení byl produkt analyzován. Obsahoval 30,2 % aktivní látky, 3,0 % nesulfatovaných podílů, jodové číslo měl 10,1 J/100 g a měl tedy 67 % zachovaných dvojných vazeb.

Naproti tomu, když byl postup uskutečněn tak, že 112 g produktu sulfatace, připravených za stejných podmínek jako nahoře, bylo nalito během 20 min. do roztoku 24 g hydroxidu sodného (0,60 mol) ve 200 g vody tak, aby teplota nepřestoupila 40 °C, získá se produkt s prakticky stejným obsahem aktivních látek, avšak s jodovým číslem 5,1 g J/100 g. Obsahuje tedy 34 % zachovaných dvojných vazeb.

Příklad 2

Do sulfonační baňky bylo předloženo 98 g (0,30 mol) alkylbenzensulfonové kyseliny o střední molární hmotnosti 332 g/mol a do ní se vmísí 40 g (0,15 mol) technického oleylalkoholu o střední molární hmotnosti 266 g/mol s jodovým číslem 79,5 g J/100 g. Do této směsi se připustí během 5 min. 27 gramů 98,5% kyseliny sírové (0,27 mol veškeré kyseliny sírové) za míchání a chlazení tak, aby teplota se pohybovala mezi 50 až 60 °C. Z produktu byl odebrán vzorek a v něm určeno číslo kyselosti (4,38 mval/g) a číslo zmýdelnění (4,61 mval/g). Vypočtené číslo kyselosti bylo 4,55 mval/g. 147 g produktu sulfatace bylo pak během 5 min. nalito do roztoku 28 g hydroxidu sodného rozpuštěného ve 350 g vody a předehřátého na 60 °C. Reakční směs byla pak udržována 2 hod. při 80 °C. Produkt obsahoval 29,8 % aktivní látky, 2,8 % nesulfovaných podílů a jodové číslo měl 3,25 g J/100 g, obsahoval tedy 55 % zachovaných dvojných vazeb.

Příklad 3

V sulfonační baňce se předloží směs 40 g (0,15 mol) technického oleylalkoholu o střední molární hmotnosti 266 g/mol a 31,5 gramu (0,15 mol) nasyceného mastného alkoholu z Zieglerovy syntézy o střední molární hmotnosti 210 g/mol. Při 45 až 55 °C

bylo za chlazení a míchání přikapáno během 10 min. 48 g 20% olea (0,513 mol veškeré kyseliny sírové). Z reakční směsi byl odebrán vzorek a u něj bylo stanoveno číslo kyselosti (5,85 mval/g) a číslo zmydelnění (6,03 mval/g). Vypočtené číslo kyselosti bylo 6,11 mval/g. 100 g produktu sulfonace bylo přilito během 5 min. do roztoku 26,9 gramu hydroxidu sodného (0,67 mol) ve 210 g vody předehřátého na 60 °C. Pak byla reakční směs udržována při 80 °C po dobu 1 hod. Po ochlazení na 50 °C byl přebytek hydroxidu sodného v reakční směsi zneutralizován 5,8 g 50% kyseliny sírové. Pak byl produkt analyzován a bylo zjištěno, že obsahuje 31,0 % aktivní látky, 2,9 % nesulfatovaných podílů a má jodové číslo 4,6 g J/100 g, a tudíž obsahuje 58 % zachovaných dvojných vazeb.

Příklad 4

Zařízení pro kontinuální sulfonaci sestávalo se z mísícího odstředivého čerpadla, dopravního čerpadla a chladiče spojených v recirkulační okruh. Za chladičem vystupovala část cirkulující směsi a procházela postreaktorem s dobou prodlevy 5 min. Technický oleylalkohol o jodovém čísle 79,5 g J/100 g a střední molární hmotnosti 266 g/mol, rychlostí 500 g/h a 27% oleum rychlostí 296 g/h byly dávkovány do mísícího čerpadla, v němž se oba proudy směšovaly s recyklem reakční směsi přiváděným rychlostí 16 000 g/h. Z postreaktoru odcházel produkt sulfatace, který měl číslo kyselosti 5,20 mval/g a číslo zmydelnění

5,91 mval/g. Vypočtené číslo kyselosti činilo 5,98 mval/g. Produkt sulfatace byl pak v mechanickém průtokovém směšovači mísen s tokem 557 g/h 50% hydroxidu sodného a s 2940 g/h vody.

Po průchodu směšovačem byla reakční směs ve výměníku tepla rychle ohřáta na 110 °C a vstupovala do hydrolyzéry (zádržový zásobník), v němž měla dobu prodlevy 20 min. při 100 až 110 °C. Z hydrolyzéry přes chladič (ochlazení na 50 °C) byla reakční směs nastříkována do konečného pochodu procesu a to zneutralizování přebytku hydroxidu sodného alkylbenzensulfonovou kyselinou. Tento pochod byl uskutečněn v recirkulačním okruhu zahrnujícím mísící čerpadlo, dopravní čerpadlo, chladič a pH-metr. V mísícím čerpadle tohoto okruhu směšovala se reakční směs z hydrolyzy s alkylbenzensulfonovou kyselinou, dalším menším přídatkem roztoku hydroxidu sodného, s 10% roztokem uhličitanu sodného a s produktem vedeným do čerpadla v recyklu. Alkylbenzensulfonová kyselina o obsahu 96 % a střední molární hmotnosti 322 g/mol byla přiváděna rychlostí 845 g/h. Nástřik roztoku hydroxidu sodného byl řízen podle údajů pH-metru tak, aby hodnota pH v okruhu činila 8 až 10. Roztok uhličitanu sodného byl dávkován rychlostí 44 g/h. Poměr recyklu k nástřiku byl 10:1, teplota v okruhu byla udržována chlazením na 60 °C. Produkt odcházel kontinuálně z procesu rychlostí 3093 g/h, měl obsah aktivních látek 28,5 %, jodové číslo 4,45 g J/100 g a tudíž 65 % zachovaných dvojných vazeb.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby tenzidů nebo směsi tenzidů působením olea nebo kyseliny sírové na nenasycené mastné alkoholy nebo na jejich směsi se sulfonovatelnými surovinami pro tenzidy nebo na směsi nenasycených alkoholů se sulfonovanými surovinami pro tenzidy, přičemž množství sulfačního činidla je 1,3 až 2,0 mol veškeré kyseliny sírové na 1 mol sulfovaných surovin a teplota při sulfaci 20 až 85 °C a následujícím převedením na sodné nebo draselné soli, vyznačený tím, že se na produkty sulface, které obsahují

n_1 molů volné kyseliny sírové,
 n_2 molů kyseliny sírové vázané ve formě hydrogensulfátové skupiny na sekundární uhlíkový atom uhlíkového řetězce
 n_3 molů kyseliny sírové vázané ve formě hydrogensulfátové skupiny na primárním uhlíku uhlovodíkového řetězce a n_4 molů kyseliny sírové vázané ve formě sulfonové kyseliny působí vodným roztokem hydroxidu sodného nebo draselného v molárním množství nejméně $2(n_1+n_2) + n_3+n_4$ při teplotě 65 až 130 °C.