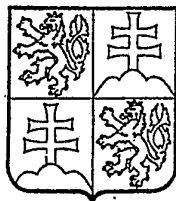


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

272 777

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵

G 07. C 309/03

(21) PV 5571-87.Z
(22) Přihlášeno 23 07 87
(30) Právo přednosti od 23 07 86
IT (21 225 A/86)

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

(72) Autor vynálezu

FRANCO COSIMO, LOCRI
CARRILLO GERARDO,
FAGGIAN LUCIO, SAN DONATO MILANESE (IT)

(73) Majitel patentu

ENIRICERCHE S.P.A., MILAN
ENICHEM AUGUSTA S.P.A., PALERMO (IT)

(54)

Způsob extrakce parafinů

(57) Při přípravě alkansulfonových kyselin sulfoxidací n-parafinů obsahujících 12 až 18 atomů uhlíku za použití UV záření k iniciaci reakce se získá směs, která spontánně umožňuje oddělení podstatné části nekonvertovaných n-parafinů od směsi obsahující alkansulfonové kyseliny společně s vodou, kyselinou sírovou a n-parafiny. Tato směs se smísí s alespoň jedním alkoholem majícím čtyři nebo méně než čtyři atomy uhlíku, výhodně s isopropanolem k vytvoření dvoufázové směsi. Tato dvoufázová směs se extrahuje nadkritickým oxidem uhličitým, který extrahuje n-parafiny, které se recyklují zpět do sulfoxidačního procesu. Získaný produkt prostý parafinů je vhodný pro přípravu alkansulfonátů požadovaného typu neutralizací vhodnými báze-mi.

Vynález se týká způsobu extrakce parafinů z jejich směsí s alkansulfonovými kyselinami. Výraz "alkansulfonová kyselina" je synonymem výrazu "parafinsulfonová kyselina".

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

Reakční produkt získaný ze sulfoxidačního reaktoru je tvořen směsí obsahující malé množství alkansulfonových 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 alkansulfonovými kyselinami. Je důležité poznamenat, že uvedené n-parafiny musí být odstraněny v maximální možné míře nejen z obvyklých ekonomických důvodů, ale také proto, že jejich přítomnost v parafinsulfonových kyselinách je nežádoucí.

Dosud existuje několik způsobů odstranění n-parafinů ze zbytku směsi obsahující ještě kyselinu sírovou, kyselinu alkansulfonovou 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 alkansulfonové kyseliny, nezreagované 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 alkansulfonové kyseliny, kyselinu sírovou, vodu, n-parafiny a isopropanol.

Uvedená střední vrstva se potom smísí s metylenchloridem za vzniku fáze vodného roztoku kyseliny sírové, obsahující isopropanol a malé množství methylenchloridu a oddělené od fáze obsahující alkansulfonové 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 alkansulfonové 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 smíšením směsi pocházející z reaktoru pro sulfoxidaci n-parafinů po odstranění rozpuštěného oxidu siřičitého o sobě známým způsobem s limitovanými množstvími alkoholů obsahujících čtyři nebo méně než čtyři atomy uhlíku až k vytvoření dvoufázové směsi, potom se tato dvoufázová směs extrahuje nadkritickým oxidem uhličitým.

Předmětem vynálezu je způsob extrakce parafinů z jejich směsí s alkansulfonovými kyselinami, zahrnující po předběžném odstranění přebytku oxidu siřičitého dekantování reakčního produktu, pocházejícího ze zóny sulfoxidace n-parafinů $C_{12}-C_{18}$ oxidem siřičitým a kyslíkem v přítomnosti UV záření a vody při teplotě 25 až 50 °C, za účelem přirozeného oddělení většiny nezreagovaných n-parafinů od zbytku reakční směsi a smíšení uvedeného zbytku reakční směsi s alifatickým alkoholem obsahujícím čtyři nebo méně, než čtyři atomy uhlíku, výhodně s isopropanolem, přičemž podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se alifatický alkohol použije v množství nezbytném k vytvoření dvoufázové směsi, potom se tato dvoufázová směs extrahuje oxidem uhličitým za nadkritických podmínek, čímž se parafiny oddělí od alkansulfonových kyselin a od kyseliny sírové a vody.

Rezultující směs může být neutralizována o sobě známým způsobem zvolenými bázemi za vzniku alkansulfonátů požadovaného typu.

Kyselina sírová může být popřípadě oddělena od alkansulfonátů prostých parafinů o sobě známým způsobem, například smíšením s vhodnými látkami nebo vysrážením nerozpustných solí.

Použitým alkoholem je výhodně isopropanol, přičemž množství alkoholu použité k vytvoření dvoufázové směsi podle vynálezu je takové, že jeho koncentrace v uvedené směsi činí 3 až 8,5 % hmot., výhodně asi 5 % hmot.

Extrakce nadkritickým oxidem uhličitým se provádí při teplotě 32 až 80 °C, tlaku 7,5 až 35 MPa a hmotnostním poměru oxidu uhličitého použitého pro extrakci k alkansulfonovým kyselinám 1:1 až 50:1.

Za účelem bližšího objasnění způsobu podle vynálezu je v následující části popisu uveden příklad konkrétního provedení tohoto způsobu, přičemž tento příklad má pouze ilustrační charakter a rozsah vynálezu nikterak neomezuje.

Příklad 1

V tomto příkladu bylo použito laboratorní extrakční zařízení, které je schematicky zobrazeno na připojeném výkresu.

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 předehříváče 3 a potom do extraktoru 4. Teplota v předehříváči 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. Jakákoliv 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.

Extraktor 4 je 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.

124,3 g surové směsi (ze které byly odstraněny dekantovatelné n-parafiny a oxid siřičitý), obsahující:

alkansulfonové kyseliny C ₁₂ -C ₁₈	24,74 % hmot.
n-parafiny C ₁₂ -C ₁₈	26,46 % hmot.
voda	40,94 % hmot.
kyselina sírová	7,86 % hmot.,

bylo zavedeno do extraktoru 4 společně se 6,4 g isopropylalkoholu.

Teplota v extraktoru 4 byla regulovatelně nastavena na 45 °C a oxid uhličitý byl přiváděn rychlostí 1,46 kg/h, přičemž tlak v extraktoru byl udržován na hodnotě 20 MPa.

Po jedné hodině extrakce byl přívod oxidu uhelnatého zastaven a produkt byl z extraktoru odveden a analyzován. Bylo stanoveno, že extrakcí bylo ze směsi odstraněno 96 % původně přítomného množství parafinů.

Příklad 2 (srovnávací příklad bez přídavku isopropanolu)

123,9 g surové směsi alkansulfonových kyselin, mající stejné složení jako v příkladu 1, se extrahuje nadkritickým oxidem uhličitým za podmínek (včetně reakční doby) stanovených v příkladu 1. Analýza rafinovaného produktu ukazuje, že bylo extrahováno pouze 67,5 % původně přítomného množství parafinů.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob extrakce parafinů z jejich směsí a alkansulfonovými kyselinami, získaných sulfoxidací n-parafinů oxidem siřičitým a kyslíkem v přítomnosti UV záření a vody při teplotě 25 až 50 °C a odstraněním přebytku oxidu siřičitého ze sulfoxidačního reakčního produktu a zbavením tohoto produktu většiny přirozeně dekantovatelných nezreagovaných n-parafinů dekantací, zahrnující smíšení směsi s alifatickým alkoholem obsahujícím čtyři nebo méně než čtyři atomy uhlíku, výhodně s isopropanolem, vyznačující se tím, že se alifatický alkohol použije v množství nezbytném k vytvoření dvoufázové směsi a tato dvoufázová směs se extrahuje nadkritickým oxidem uhličitým, čímž se oddělí parafiny od směsi alkansulfonových kyselin.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že množství alkoholu nezbytné k vytvoření dvoufázové směsi je takové, že jeho koncentrace ve směsi je 3 až 8,5 % hmot.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že směs obsahuje alkohol v koncentraci asi 5 % hmot.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že extrakce nadkritickým oxidem uhličitým se provádí při teplotě 32 až 80 °C a tlaku 7,5 až 35 MPa.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr oxidu uhličitého použitého pro extrakci k alkansulfonovým kyselinám je 1:1 až 50:1.
6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že směs alkansulfonových kyselin zbavená parafinu se neutralizuje zvolenými bázemi.

