



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,23/01

Zgłoszono: 10.IX.1969 (P 135 758)

Pierwszeństwo:

MKP 007c 143/26

Opublikowano: 26.XI.1973

Współtwórcy wynalazku: Zdzisław Pyzik, Dominik Nowak, Witold Pawłowski, Janina Bejster

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania soli barowych kwasów alkilobenzeno-sulfonowych z produktu odpadkowego otrzymanego w procesie alkilacji benzenu chloroalkanami

1

Wynalazek dotyczy sposobu utylizacji produktu odpadkowego powstającego w procesie alkilacji benzenu chloroalkanami pochodzącymi z procesu chlorowania n-alkanów ($C_{10} - C_{14}$) lub chlorowanej ropy przez fagodne sulfonowanie.

W procesie alkilacji benzenu chloroalkanami otrzymuje się jako produkt główny monoalkilobenzen i produkt uboczny zawierający alkilobenzeny ciężkie, takie jak dwualkilobenzeny, alkilodwubenzeny oraz inne niezbadane połączenia. Na 1000 kg monoalkilobenzenu wyprodukowanego z n-alkanów ($C_{10} - C_{14}$) otrzymuje się około 200 kg produktu odpadkowego, zaś stosując do tego celu naftę otrzymuje się do 300 kg alkilobenzenów o ciężarze cząsteczkowym powyżej 350.

Celem wynalazku było znalezienie sposobu wykorzystania produktu ubocznego do produkcji środków myjąco-dyspergujących, znajdujących zastosowanie w przemyśle naftowym jako dodatki do olejów smarowych. Dotychczas produkt odpadkowy nie znalazł właściwego wykorzystania. Produkt uboczny poddany destylacji przy 20 mm Hg przechodzi w zakresie temperatur 185–250°C.

Frakcję tę nazwano alkilobenzenem II. Produkt odpadkowy otrzymany z ropy wymaga uprzednio rafinacji 6% gazowym trójtlenkiem siarki w temperaturze 50–55°C, a wydestylowaną w podanych wyżej warunkach frakcję nazwano kerylobenzenem II. Opracowanie niniejsze obejmuje badania, w których uwzględniono jako oddzielne surowce alkilobenzen II oraz całą pozostałość z alkilatu po wydestylowaniu monoalkilobenzenu, a więc zawierającą w swym składzie również frakcję alkilobenzenu II, ponadto wykorzystano kerylobenzen II.

2

Nadmienia się, że sulfonowany monoalkilobenzen daje kwasy hydrofilne wykorzystywane głównie do syntezy soli sodowych będących składnikiem aktywnym środków myjących, jak np. "IXI".

Sposobem według wynalazku surowiec poddaje się w temperaturze 50–70°C procesowi łagodnej sulfonacji do uzyskania kwasów sulfonowych o liczbach kwasowych 20–160 mg KOH/g. Sulfonację prowadzi się gazowym trójtlenkiem siarki w mieszaninie z powietrzem, przy czym zawartość SO_3 w mieszaninie wynosi 7–9% wagowych. Szybkość przepływu SO_3 wynosi od 0,8–1,2 g na minutę. Kwasy sulfonowe uzyskuje się metodą periodyczną lub metodą ciągłą na reaktorze szczelinowym bezpośrednio przez powolne przepuszczanie surowca lub na drodze cyrkulacji surowca przez reaktor z szybkością około 100 l/godz. Takie warunki zapewniają uzyskanie głównie kwasów monoalkilobenzenosulfonowych o właściwościach hydrofobowych. Produkt sulfonowania stanowi mieszaninę kwasów sulfonowych i części niesulfonowanych.

Mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się alkaliczną mieszaniną wytworzoną z 240 części wagowych $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 240 części wagowych wody i 650 części wagowych oleju, to jest o stosunku wagowym 1 : 1 : 2,7 w temperaturze 75–85°C. Ilość kwasów jest zależna od stopnia sulfonowania surowca. Następnie odparowuje się stopniowo wodę przez ogrzewanie masy reagującej do temperatury 195–205°C, utrzymując taką temperaturę przez 30–80 minut. Produkt neutralizacji poddaje się oczyszczaniu za pomocą wirówki De Laval'a z szybkością 300–1500 l/godz.

Otrzymany produkt wg opisanego sposobu zawiera do 15% baru, co odpowiada ilości około 50% składnika aktyw-

nego, będącego alkilobenzenosulfonianem baru o dużej rezerwie alkalicznej; odznacza się wysoką zdolnością dyspersji sadzy w olejach mineralnych i wykazuje cechy detergentu. Największe zużycie tych środków obserwuje się w przemysłach: okrętowym, lotniczym, motoryzacyjnym itp.

Dotychczas sole barowe tego typu produkowano z surowców czystych, co jest bardziej kosztowne i musi być poprzedzone przeprowadzeniem takich procesów, jak chlorowanie n-alkanów i alkilacją benzenu chloroalkanami. Procesy te wymagają specjalnej aparatury. Sposób według wynalazku obejmuje zasadniczo trzy procesy: sulfonowanie, neutralizację i oczyszczanie. Ten skrócony cykl produkcyjny umożliwia otrzymanie środka myjąco-dyspergującego z produktu odpadkowego o korzystnych własnościach jakościowych.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr, doprowadzenie trójtlenku siarki i odprowadzenie gazów poreakcyjnych, wprowadzono 1000 g alkilobenzenu II i ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury około 60°C. Po osiągnięciu tej temperatury i uruchomieniu mieszadła, rozpoczęto wprowadzanie mieszaniny gazowej składającej się z 8% wagowych SO_2 i 92% wagowych powietrza. Produkt reakcji sulfonowania ma następujące własności: ciecz koloru brązowego, lepka, rozpuszczalna w wodzie, liczba kwasowa – 98,5 mg KOH/g, lepkość w 70°C – 32,7 cSt, gęstość w 20°C – 0,9985.

Do drugiego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, ogrzewanego elektrycznie, wprowadzono 240 części wagowych $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 240 części wagowych wody, uruchomiono mieszadło i ogrzewano w temperaturze 75–80°C do całkowitego rozpuszczenia się kryształków wodorotlenku baru.

W tej temperaturze przy ciągłym mieszanii wkraplano 650 części wagowych oleju. Do wytworzonej emulsji wkraplano 250 części wagowych kwasów alkilobenzenosulfonowych utrzymując temperaturę około 80°C. Następnie odparowywano stopniowo wodę przez ogrzewanie masy reagującej do temperatury 195–204°C, którą utrzymywano przez 45 minut. Otrzymany produkt poddano odwirowaniu. Stwierdzono śladowe ilości zanieczyszczeń. Otrzymano produkt o konsystencji cieczy lepkiej i o barwie ciemnobrązowej. Jest on rozpuszczalny w olejach mineralnych i w rozpuszczalnikach organicznych. Charakteryzuje się następującymi własnościami:

gęstość w 20°C – 1,0278 g/cm³,
lepkość w 70°C – 48,0 cSt,
% baru – 12,3,
temperatura zapłonu 178°C,
rezerwa alkaliczna 51,0 mg KOH/g,
zdolność dyspergowania sadzy w oleju wazelinowym 90 minut przy 14 tys.obr./min.,
rozpuszczalność w benzenie – całkowita,
wytrącenie osadu w oleju – frakcja P-2/P-3 – brak.

Przykład II. Proces sulfonowania alkilobenzenu II prowadzono w ten sam sposób jak w przykładzie I i otrzymano produkt o następujących własnościach:

liczba kwasowa – 102,5 mg KOH/g,
lepkość w 70°C – 36,8 cSt,
gęstość w 20°C – 1,0085.

Do drugiego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, ogrzewanego elektrycznie, wprowadzono 240 części wagowych $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 240 części wagowych wody, uruchomiono mieszadło i ogrzewano do temperatury 78–84°C.

W tej temperaturze rozpuszczano wodorotlenek baru i wkroplono 650 części wagowych oleju i utrzymując w dal-

szym ciągu taką samą temperaturę wprowadzano 250 części wagowych kwasów sulfonowych przy ciągłym mieszanii. Następnie odparowywano stopniowo wodę przez ogrzewanie zawartości reaktora do temperatury 196–203°C, w której utrzymywano masę reagującą przez 30 minut. Produkt neutralizacji odwirowano na wirówce.

Otrzymano produkt o konsystencji masy lepkiej, barwy ciemnobrązowej. Rozpuszcza się on w olejach mineralnych i w rozpuszczalnikach organicznych. Produkt charakteryzuje się następującymi własnościami:

gęstość w 20°C – 1,0275,
lepkość w 50°C – 53 cSt,
% baru – 12,0,
temperatura zapłonu 183°C,
rezerwa alkaliczna – 72,0 mg KOH/g,
zdolność dyspergowania sadzy w oleju wazelinowym przy 14 tys.obr./min – 105 minut,
rozpuszczalność w benzenie – całkowita,
wytrącenie osadu w oleju – frakcja P-2 P-3 – brak.

Przykład III. Przykład ten wykonano w skali półtechnicznej. Proces sulfonowania alkilobenzenu II prowadzono w sposób ciągły w reaktorze szczelnym. W tym celu umieszczono 50 kg surowca w mieszalniku zaopatrzonym w termometr. Po osiągnięciu temperatury w 58°C rozpoczęto przepuszczanie cieczy przez reaktor. Ustabilizowanie się temperatury w całym obiegu pozwoliło na rozpoczęcie sulfonowania. Wprowadzono gaz syntezowy zawierający 8% wagowych SO_2 oraz 92% wagowych powietrza.

Temperatura sulfonowania wynosiła 58–63°C. Szybkość przepływu cieczy przez reaktor wynosiła 102 l/godz. Po 9 godz. sulfonowania otrzymano 57,5 kg kwasów alkilobenzenosulfonowych o następujących własnościach:

ciecz koloru brązowego, klarowna, rozpuszczalna w wodzie,
liczba kwasowa – 127 mg KOH/g,
gęstość w 20°C – 1,0244,
lepkość w 50°C – 76,95 cSt.

Neutralizację kwasów sulfonowych prowadzono w emaliowanym reaktorze o pojemności 350 l. Do reaktora wprowadzono 25,4 kg $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ technicznego, 25,4 kg wody i 63 kg oleju mineralnego. W celu wytworzenia emulsji mieszano wprowadzone składniki przez 30 min., utrzymując temperaturę 82–90°C. Następnie dozowano 24 kg kwasów sulfonowych i ogrzewano do temperatury 203°C. W tej temperaturze utrzymywano całość przez 1 godz.

Otrzymany w procesie neutralizacji produkt zmieszano z benzenem w stosunku wagowym 1,2 : 1, poddano oczyszczaniu na oryginalnej wirówce De Laval'a produkcji szwedzkiej. Szybkość przepływu cieczy wynosiła 300 l/godz.

Bilans oczyszczania produktu w % wagowych:

produkt – 94,85
szlam – 1,83
straty – 3,32,

Bilans destylacji benzenu w % wagowych:

produkt – 55,42,
benzen – 40,30,
straty(głównie benzen) – 4,28.

Otrzymany produkt dobrze rozpuszcza się w olejach mineralnych i w rozpuszczalnikach organicznych; ma konsystencję masy lepkiej i barwę ciemnobrązową.

Dane charakterystyczne są następujące:

gęstość w 20°C – 1,0324,
lepkość w 50°C – 78,95 cSt,
% baru – 14,66,
temperatura zapłonu 182°C,
rezerwa alkaliczna 63,4 mg KOH/g,

zdolność dyspergowania sadzy w oleju wazelinowym przy 14 tys.obr./min. – 120 minut,
rozpuszczalność w benzenie – całkowita
wytrącanie osadu w oleju – frakcja P-2/P-3 – brak.

P r z y k ł a d IV. Proces sulfonowania całej pozostałości z alkilatu po wydestylowaniu monoalkilobenzenu prowadzono w tych samych warunkach, jak w przykładzie III. Masa sulfonowa wzrasta o 15,5% wagowych w stosunku do masy wyjściowej surowca.

Produkt sulfonowania charakteryzuje się następującymi własnościami: gęsta, lepka ciecz koloru ciemnobrązowego rozpuszczalna w wodzie, liczba kwasowa 132,3 mg KOH/g, gęstość w 20°C – 1,0379.

Proces neutralizacji kwasów sulfonowych prowadzono w temperaturze do 205°C. Szczytową temperaturę utrzymywano przez 1 godz. Produkt neutralizacji ochłodzono do 50°C, mieszano z benzenem w stosunku wagowym jak 1,2 : 1 i poddano oczyszczaniu na wirówce z szybkością przepływu wynoszącą 1500 l/godz.

Bilans oczyszczania produktu w % wagowych:

produkt – 93,50,
szlam – 3,65,
straty – 2,85.

Bilans destylacji benzenu w % wagowych:

produkt – 52,5,
benzen – 43,
straty – 4,5.

Otrzymano produkt o konsystencji lepkiej i barwy ciemnobrązowej, dobrze rozpuszczalny w olejach mineralnych i w benzenie o następujących własnościach:

gęstość w 20°C – 1,0615,
lepkość w 50°C – 74 cSt,
% baru – 12,6,
temperatura zapłonu 196°C,
rezerwa alkaliczna 39 mg KOH/g,
zdolność dyspergowania sadzy w oleju wazelinowym przy 14 tys. obr./min - 120 minut,
rozpuszczalność w benzenie – całkowita,
wytrącanie osadu w oleju – frakcja P-2/P-3 – brak.

P r z y k ł a d V. Kerylobenzen II rafinowano gazowym 6% trójtlenkiem siarki w temperaturze 54°C. Czas rafinacji 45 min. Masę porafinacyjną ochłodzono do temperatury otoczenia, w której nastąpiło rozwarstwienie. Utworzyły się dwie warstwy. Warstwa górna ciekła w ilości 86,6% i warstwa dolna stała w ilości 13,4%. Warstwę stałą usunięto, zaś pozostałą warstwę ciekłą poddano sulfonowaniu gazowym 8% trójtlenkiem siarki do liczby kwasowej 100,3 mg KOH/g i neutralizowano kwasy sulfonowe. W celu oczyszczenia produk-

tu neutralizacji wprowadzono benzen w stosunku 1,2 : 1 i poddano oczyszczaniu na wirówce.

Bilans oczyszczania produktu:

produkt – 93%,
szlam – 4,3%,
straty – 2,6%.

Bilans destylacji benzenu:

produkt – 54,5%,
benzen – 39,8%,
straty (szlam) – 5,7%.

Otrzymany produkt posiadał konsystencję masy lepkiej o barwie ciemnobrązowej, dobrze rozpuszczalnej w olejach mineralnych i rozpuszczalnikach organicznych.

gęstość w 20°C – 0,9976,

lepkość w 50°C – 69,8 cSt,

% baru – 12,

temperatura zapłonu 215°C,

rezerwa alkaliczna – 27 mg KOH/g,

zdolność dyspergowania sadzy w oleju wazelinowym przy

14 tys.obr./min – 75 minut,

rozpuszczalność w benzenie – całkowita,

wytrącanie osadu w oleju – frakcja P-2/P-3 – brak.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania soli barowych kwasów alkilobenzenosulfonowych z produktu odpadowego otrzymanego w procesie alkilacji benzenu chloroalkanami na drodze ciągłego lub periodycznego sulfonowania gazowym trójtlenkiem siarki węglowodorów alkiloaromatycznych w temperaturze 50–70°C i następne zobojętnianie otrzymanych kwaśnych produktów wodorotlenkiem baru, znamienny tym, że sulfonowaniu poddaje się produkt odpadowy otrzymany w procesie alkilacji benzenu chloroalkanami $C_{10}-C_{14}$ lub jego frakcję zwaną alkilobenzenem II lub rafinowaną pozostałość po wykorzystaniu w procesie alkilacji chloronafty zwaną kerylobenzenem II, przy czym sulfonowanie prowadzi się do liczby kwasowej 30–160 mg KOH/g, po czym uzyskany produkt sulfonowania neutralizuje się alkaliczną mieszaniną składającą się z wodorotlenku baru, wody i oleju w stosunku wagowym, jak 1 : 1 : 2,7, przy czym ilość produktu sulfonowania winna wynosić 0,5–1,5 części wagowych w zależności od wartości liczby kwasowej produktu sulfonowania, następnie powstałą emulsję ogrzewa się w celu odpędzenia wody do temperatury 195–205°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 30–80 minut.