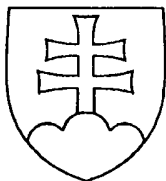


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 07.03.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 9305173.8
(32) Dátum priority: 11.03.93
(33) Krajina priority: EP
(43) Dátum zverejnenia: 07.02.1996
(86) Číslo PCT: PCT/EP94/00665, 07.03.94

(21) Číslo dokumentu:

1109-95

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 07C 303/06,
C 07C 309/31

(71) Prihlasovateľ: Unilever NV, Rotterdam, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Adams Amanda Jane, Wirral, Merseyside, GB;
Roberts David William, Wirral, Merseyside, GB;

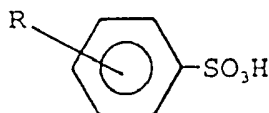
(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby alkylbenzénsulfónanu**

(57) Anotácia:
Spôsob výroby alkylbenzénsulfónanu zahŕňajúci kontak-
tovanie alkylbenzénu s oxidom sírovým v mólovom po-
mere od 1:0,9 do 1:1,3 a pridanie kyseliny sírovej do
reakčnej zmesi.

Spôsob výroby alkylbenzénsulfónanu

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby kyseliny alkylbenzénsulfónovej všeobecného vzorca



kde R znamená alkylovú skupinu so 6 až 20 atómami uhlíka.

Doterajší stav techniky

Rozpusťné soli kyseliny alkylbenzénsulfónovej boli veľa rokov komerčne veľmi významné ako anorganické detergenty. Obvyklý spôsob prípravy začína s vhodným alkylbenzénom, ktorý je sulfónovaný a potom následne neutralizovaný. Sulfonačná reakcia môže byť vedená rôznymi spôsobmi. V minulosti sa reakcia uskutočňovala s použitím kyseliny sírovej alebo olea, v oboch prípadoch použitím nadbytku kyseliny. Na konci sulfonácie sa nadbytok kyseliny a žiadaný produkt musia oddeliť. Alternatívne sa môže celá zmes neutralizovať, čo vedie k vzniku produktu obsahujúceho podstatný podiel anorganickej síranovej soli, napríklad síranu sodného.

Neskoršie sa stalo bežným použitie ako sulfonačného činidla oxidu sírového. US patent 2928867 publikovaný v roku 1960 opisuje, že na konci sulfonačného procesu, ktorý sa uskutočňuje s oxidom sírovým, sa má k reakčnej zmesi pridať malé množstvo vody na zhydrolyzovanie anhydridov kyseliny sulfónovej prítomných v reakčnej zmesi, takže po neutralizácii sa získa stabilný produkt.

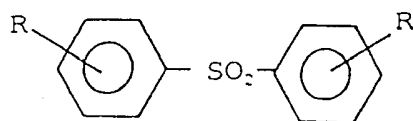
Počas niekoľkých posledných rokov sa stalo štandardnou praxou používať ako sulfonačné činidlo plynný oxid sírový v približne stechiometrickom množstve, potom nechať starnúť výslednú zmes počas doby, keď reakcia zmesi pokračuje ďalej smerom k dokončeniu, a potom pridať malé množstvo vody,

o ktorom sa predpokladá, že zhydrolyzuje všetky prítomné anhydridy v reakčnej zmesi, a tým stabilizuje reakciu. Tento bežný spôsob je opísaný napríklad v "Sulphonation Technology in the Detergent Industry" podľa W. Hermana de Groota 1991, najmä strany 8 a 9.

Pri použití tohto konvenčného postupu je oxid sýrový obyčajne zriedený ďalším plynom, ktorý nereaguje. Na tento účel sa môže použiť vzduch.

Reakcia sa môže uskutočniť aj v nadbytku oxidu sírového, ale toto vedie k nevýhodám. Jednou nevýhodou je tvorenie farebných nečistôt. Ak je použitý podstatný nadbytok oxidu sírového, získaná zmes obsahuje nežiadúcu kyselinu sírovú, ktorá sa musí odstrániť alebo tolerovať ako nečistota, ako v staršom postupe s použitím kyseliny sírovej alebo olea. Menším problém je, ak je použitý len malý nadbytok oxidu sírového ale, ako bude vysvetlené nižšie, toto vedie k prítomnosti neželaných nečistôt.

Zistilo sa, že keď sa reakcia uskutočňuje s použitím približne stechiometrického množstva oxidu sírového, bežná doba starnutia na konci sulfonačnej reakcie zvyšuje konverziu alkylbenzénu na požadovanú sulfónovú kyselinu. Pozorovalo sa však, že nástrek alkylbenzénovej suroviny nie je úplne konvertovaný na požadovanú alkylbenzénsulfónovú kyselinu. Malé percento alkylbenzénu zostáva nezmenené a malé množstvo sa konvertuje na sulfón vzorca



Vzájomné pomery nekonvertovaného alkylbenzénu a sulfónových nečistôt sa menia. Sú ovplyvnené použitými reakčnými podmienkami a molovým pomerom oxidu sírového k alkylbenzénu. Hoci je možné, riadením reakčných podmienok alebo molového pomeru reaktantov, meniť vzájomné pomery nezreagovaného alkylbenzénu a sulfónu, nie je možné vyhnúť sa obom súčasne. Takto ak je molový pomer oxidu sírového ku alkylbenzénu zvýšený tak, aby minimalizoval percentuálne množstvo nezreago-

vaného alkylbenzénu, vzrastie percentuálne množstvo sulfónu.

Nedostatočná premena alkylbenzénu na kyselinu sulfónovú i konverzia na vedľajší produkt sulfónu predstavujú straty alkylbenzénovej suroviny. Navyiac nepremenený alkylbenzén môže spôsobiť vznik vežových emisných problémov pri sušení rozprašovaním a tiež sú náznaky, že zvyškový alkylbenzén je mierne toxický.

Tak hoci súčasný komerčný postup sulfonácie so stochiometrickým množstvom oxidu sírového, po ktorom nasleduje starnutie a potom adícia vody na zastavenie reakcie, je veľmi výhodný v porovnaní so starším spôsobom v tom, že dáva vysokú úroveň konverzie na požadovaný produkt bez zavádzania veľkých množstiev kyseliny sírovej do zmesi produktu, existuje ešte istý priestor pre ďalšie zlepšenie v tom, že by bolo želateľné zmenšiť ďalej spojené hladiny alkylbenzénu a sulfónu pod úroveň, ktorá je bežne dosiahnuteľná.

Podstata vynálezu

Podľa tohto vynálezu sa poskytuje spôsob výroby alkylbenzénsulfónanu kontaktovaním ako reaktantov, alkylbenzénu s oxidom sírovým za použitia molového pomeru alkylbenzénu ku oxidu sírovému v rozsahu od 1:0,9 do 1:1,3, vyznačujúci sa včlenením kyseliny sírovej do reakčnej zmesi po uvedení reaktantov do kontaktu, toto množstvo kyseliny sírovej nie je väčšie ako 10 % hmotnostných z reakčnej zmesi, a potom ponechaním reakcie v zmesi pokračovať najmenej 30 minút.

Zistili sme, že včlenením kyseliny sírovej týmto spôsobom je možné dosiahnuť zlepšenie celkovej konverzie na požadovaný produkt a následné zníženie obsahu nežiadúcich nečistôt.

Pre uskutočnenie tejto reakcie je oxid sírový výhodne zriedený s ďalším plynom, tak ako je konvenčné. Týmto iným plynom môže byť vhodne vzduch. Pomer oxidu sírového ku inému plynu môže želateľne ležať v rozsahu od 3 % objemových do 10 % objemových.

Molový pomer alkylbenzénu ku oxidu sírovému je výhodne

v rozsahu od 1:0,9 do 1:1, výhodnejšie od 1:0,95 do 1:1.

Alkylbenzén, ktorý sa sulfónuje môže mať priamu alebo rozvetvenú alkylovú skupinu, ktorá výhodne obsahuje od 10 do 15 uhlíkových atómov. Hoci rozvetvené alkylbenzény už boli široko používané pri výrobe detergentov, je dnes obvyčajne uprednostňované použitie lineárneho alkylbenzénu, teda takého alkylbenzénu, v ktorom alkylová skupina má priamy uhlíkový reťazec.

Je známe uskutočňovať sulfonáciu alkylbenzénu, ktorý sa poskytuje ako zmiešaný nástrek obsahujúci tiež nejaký iný materiál, ktorý podlieha sulfonácii alebo sulfatácii. Možno si predstaviť, že by sa tento vynález mohol použiť, keď reakcii podlieha zmiešaný nástrek. Avšak vynález je zvlášť významný, keď alkylbenzénový nástrek nie je zmiešaný s podstatným množstvom akéhokoľvek iného materiálu, nástrek teda obsahuje v 90 % hmotnostnom prebytku alkylbenzén.

Kyselina sírová, ktorá sa pridáva môže byť vo forme konvenčnej koncentrovanej kyseliny sírovej obsahujúcej 98 % hmotnostných samotnej kyseliny sírovej. Bolo by však tiež možné, hoci to nie je výhodné, použiť kyselinu sírovú, ktorá nie je celkom takto koncentrovaná. Alternatívne by bolo možné použiť dymivú kyselinu sírovú, ktorá obsahuje isté množstvo ólea.

Množstvo kyseliny sírovej, ktoré je použité, je výhodne najmenej 1 % hmotnostné a výhodnejšie najmenej 1,5 % hmotnostného z reakčnej zmesi. Toto množstvo výhodne nie je viac ako 5 % hmotnostných z reakčnej zmesi a dosť možne nie je viac ako 4 % hmotnostné z reakčnej zmesi.

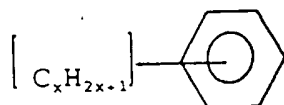
Starnutie reakčnej zmesi po pridaní kyseliny sírovej sa výhodne robí za istého premiešavania reakčnej zmesi a pri teplote o niečo nad normálnou laboratórnou teplotou, napríklad v rozsahu od 30 do 70 °C. Doba starnutia všeobecne nebude presahovať 12 hodín, hoci, ak sa to požaduje, môžu byť použité dlhšie doby. Výhodná je doba starnutia v rozsahu od 2 do 8 hodín. Na konci tejto doby starnutia sa môže do reakčnej zmesi pridať isté množstvo vody na hydrolýzu zostávajúceho oxidu sírového a stabilizovanie reakčnej zmesi, v zhode

s konvenčnou praxou pre sulfonáciu.

Vynález bude ďalej vysvetlený a ilustrovaný nasledujúcim príkladom, v ktorom všetky množstvá a podiely sú hmotnostné, ak nie je určené inak.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Alkylbenzén s molekulovou hmotnosťou približne 218 zodpovedajúci vzorcu



v ktorom priemerná hodnota x je 10, sa sulfónoval v komerčnom sulfonačnom zariadení s mnohorúrkovým reaktorom so stekajúcim filmom. Sulfonácia sa uskutočnila s použitím oxidu sírového a vzduchu v približnom pomere 1,00.

Množstvá reakčnej zmesi opúšťajúce filmový reaktor sa zachytávali, miešali s rôznymi množstvami 98 % kyseliny sírovej a potom starli pri 50 °C počas 4 hodín. Odobrali sa vzorky zmesi po rôznych časových intervaloch a neutralizovali na sodnú soľ kyseliny za podmienok vypočítaných tak, aby dali približne 25 % hmotnostných alkylbenzénsulfónanu sodného v neutralizovanej zmesi. Tieto neutralizované zmesi sa analyzovali na stanovenie aktuálneho obsahu kyseliny sulfónovej a tiež na stanovenie nedetergentnej organickej látky (NDOM). Táto NDOM obsahuje hlavne nezreagovaný alkylbenzén (LAB) a sulfónové vedľajšie produkty. Množstvá týchto materiálov sa stanovili z infračerveného spektra NDOM.

Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej Tabuľke 1, v ktorej množstvá sulfónu, nezreagovaného alkylbenzénu a celkovej nedetergentnej organickej látky, sú uvedené ako percentá hmotnostné z množstva alkylbenzénsulfónovej kyseliny (podľa určenia analýzou).

Získané výsledky sú tiež uvedené iným spôsobom v Tabuľke 2 uvedenej nižšie. V tejto tabuľke sú uvedené množstvá kyseliny alkylbenzénsulfónovej, sulfónovej nečistoty a nez-

reagovaného alkylbenzénu v reakčnej zmesi, ako molové percentá alkylbenzénového nástreku.

Tabuľka 1

Nečistoty ako % hmotnostné kyseliny sulfónovej

% pridanej H_2SO_4	Čas starnutia (hodiny)	Sulfón (%)	LAB (%)	NDOM (%)
0	0	0,8	3,7	4,7
	1	0,8	1,0	2,1
	2	1,1	1,4	2,6
	3	0,9	1,2	2,2
	4	0,9	1,2	2,3
	24	-	-	-
2	1	0,6-1,1	0,5-0,8	1,2-2,0
	2	0,7	0,3	1,2
	3	0,6	0,2	0,8
	4	0,3	0,1	0,4
3	1	0,5-0,8	0,1-0,2	0,8-1,2
	2	0,5	0,2	0,8
	3	0,7	0,4	1,3
	4	0,8	0,3	1,3

Tabuľka 2

Osud počiatočného LAB nástreku, molové percentá

		Premenené na:		
% pridanej H_2SO_4	Čas starnutia (hodiny)	Kyselinu sulfónovú	Sulfón	Zostatok ako LAB
0	0	94,5	0,9	4,7
	1	97,7	0,9	1,4
	2	97,0	1,2	1,8
	3	97,5	1,0	1,5
	4	97,4	1,1	1,5
	24	-	-	-
2	1	98,6-97,7	0,8-1,2	0,6-1,0
	2	98,8	0,8	0,4
	3	99,1	0,7	0,2
	4	99,6	0,3	0,1
3	1	98,9-99,2	0,9-0,6	0,3-0,2
	2	99,2	0,6	0,2
	3	98,7	0,8	0,5
	4	98,6	1,0	0,4

Z týchto výsledkov vidno, že bez prídavku kyseliny sírovej nedochádza k podstatnej konverzii nástreku na požadovaný produkt pred starnutím a táto konverzia sa rastie na vyššiu úroveň počas doby starnutia. Ak sa však pridá kyselina sírová v množstve 2 % hmotnostné alebo v množstve 3 % hmotnostné, rozsah konverzie na požadovanú kyselinu sulfónovú je ešte väčší po starnutí 1 hodinu alebo viac, množstvo sulfónovej nečistoty sa nezmení alebo mierne zníži a významne sa zníži množstvo nezreagovaného alkylbenzénu.

Tento experiment sa opakoval počas následných behov výroby na tom istom komerčnom zariadení. Kyselina sírová sa pridávala v množstvách 2, 3 a 4 % hmotnostné z reakčnej zmesi. Získané výsledky sú uvedené nižšie v Tabuľke 3 a 4. Opäť prídavok 2, 3 alebo 4 % hmotnostné kyseliny sírovej do reakčnej zmesi viedol vo všetkých prípadoch k zníženiu množstva nedetergentnej organickej látky s len malým obsahom nezreagovaného alkylbenzénu.

Tabuľka 3

Nečistoty ako % hmotnostné kyseliny sulfónovej

% pridanej H_2SO_4	Čas starnutia (hodiny)	Sulfón (%)	LAB (%)	NDOM (%)
0	0	-	-	7,2
	1	-	-	4,5
	2	-	-	2,1
	3	-	-	2,5
	4	-	-	2,6
	24	-	-	2,5
2	1	0,9	0,2	1,5
	2	0,7	<0,1	1,1
	3	0,9	0,1	1,3
	4	0,9	0,2	1,4
3	1	1,3	0,7	2,7
	2	0,7	0,4	1,5
	3	0,9	0,5	1,8
	4	0,7	<0,1	1,2
4	1	0,9	0,6	2,0
	2	0,8	0,5	1,7
	3	0,9	0,5	1,8
	4	0,6	0,3	1,2

Tabuľka 4

Osud počiatočného LAB nástreku, molové percentá

		Premenené na:		
% pridanej H_2SO_4	Čas starnutia (hodiny)	Kyselinu sulfónovú	Sulfón	Zostatok ako LAB
0	0	91,6		
	1	94,6		
	2	97,3		
	3	96,9		
	4	96,8		
	24	96,9		
2	1	98,7	1,0	0,3
	2	99,2	0,8	<0,1
	3	98,9	1,0	0,1
	4	98,8	1,0	0,2
3	1	97,5	1,5	1,0
	2	98,6	0,9	0,5
	3	98,2	1,1	0,7
	4	99,1	0,85	0,05
3	1	98,1	1,1	0,8
	2	98,4	1,0	0,6
	3	98,3	1,0	0,7
	4	97,9	1,2	0,9

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby alkylbenzénsulfónanu kontaktovaním ako reaktantov, alkylbenzénu s oxidom sírovým za použitia molového pomeru alkylbenzénu ku oxidu sírovému v rozsahu od 1:0,9 do 1:1,3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa do reakčnej zmesi včleňuje kyselina sírová po uvedení reaktantov do vzájomného kontaktu, množstvo kyseliny sírovej nie je väčšie ako 10 % hmotnostných z reakčnej zmesi, a následne sa nechá reakcia v zmesi prebiehať ešte aspoň 15 minút.

2. Spôsob výroby podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že oxid sírový je zriedený ďalším plynom.

3. Spôsob výroby podľa nároku 1 alebo nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že molový pomer alkylbenzénu k oxidu sírovému leží v rozsahu 1:0,95 až 1:1,1.

4. Spôsob výroby podľa nároku 1, nároku 2 alebo 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že množstvo kyseliny sírovej leží v rozsahu od 1 do 5 % hmotnostných z reakčnej zmesi.

5. Spôsob výroby podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po včlenení kyseliny sírovej sa nechá reakcia pokračovať počas 30 minút až 8 hodín.

6. Spôsob výroby podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zmes sa po včlenení kyseliny sírovej do zmesi udržiava pri teplote v rozsahu 30 až 70 °C.

7. Alkylbenzénsulfónan získateľný spôsobom podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov.