

CPA 6 13 / 00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41416

Kl. 12 o, 27.

Dr Friedrich Weiss

Karl-Marx-Stadt, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób ciągłego sulfonowania związków organicznych oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu

Patent trwa od dnia 9 czerwca 1956 r.

Pierwszeństwo: 29 czerwca 1955 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna);

Wynalazek dotyczy sposobu ciągłego sulfonowania związków organicznych za pomocą kwasu chlorosulfonowego, 98—100%-ego kwasu siarkowego lub oleum w stanie rozpylonym lub w postaci mgły.

Znany jest sposób sulfonowania związków aromatycznych według, którego składniki reakcji rozpyla się lub rozpryskuje w komorze mieszalnikowej, skąd powstała ciecz wprowadza się do znajdującej się poniżej komory reakcyjnej, oddzielonej perforowaną ścianką rozdzielczą i zaopatrzonej w urządzenie do ogrzewania i studzenia (patenty brytyjskie nr nr 140007, 139234). Sposób ten nadaje się tylko do powolnie przebiegających reakcji sulfonowania, które umożliwiają przebieg reakcji podzielić między dwie oddzielne sekcje komory reakcyjnej. Trzy inne znane sposoby ciągłego sulfonowania wykorzystują tarczowe narządy rozdzielcze, które wirują we wnętrzu naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w płaszcz chłodzący. Według jed-

nego z tych sposobów składniki reakcji wspólnie spływają na jedną lub większą liczbę tarcz rozdzielczych, z których co najmniej górna ustawiona jest skośnie do osi i rzuca składniki reakcji w postaci szerokiej cienkiej warstwy na chłodzone wewnętrzne ścianki naczynia reakcyjnego (patent NRD nr 546). Według drugiego sposobu reakcja przebiega wyłącznie w obrębie bardzo cienkiej warstwy cieczy, która spływa w sposób ciągły po chłodzonej ściance naczynia, warstwę tę tworzy się początkowo z jednego składnika reakcji za pomocą urządzenia przelewowego albo wirującej tarczy rozdzielczej i w warstwę tę wtryskuje się o kilka centymetrów niżej drugi składnik reakcji albo też wprowadza się go za pomocą szybko obracającej się głowicy rozdzielczej (patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2217263).

Według trzeciego sposobu oba składniki reakcji, a więc substancję, którą ma być sulfonowana i zastosowany jako środek sulfonujący kwas

siarkowy jednowodny lub oleum, wprowadza się razem w stanie ciekłym na jeden i ten sam wirujący talerz, na którym przeprowadza się reakcję do końca, przy czym z silnie chłodzonego talerza mieszanina reakcyjna zostaje odrzucona na dwie koncentrycznie ustawione płaszczyzny obwodowe zaopatrzone w dysze, a następnie przez dysze zewnętrznej płaszczyzny obwodowej na chłodzone ścianki naczyń (patent Niemieckiej Republiki Federalnej nr 749554).

Proponowano również jako odmianę wyżej wymienionego urządzenia utworzyć na wirującym naczyniu liczne komory koncentryczne przez umieszczenie dodatkowych płaszczyzn obwodowych zaopatrzonych w dysze, przy czym komory wewnętrzne są przeznaczone do prowadzenia reakcji sulfonowania, zewnętrzne zaś — po założeniu dodatkowego dopływu do środków zobojętniających — do końcowego zobojętnienia kwaśnej mieszaniny reakcyjnej, przy czym na ogół nie stosuje się chłodzenia zarówno talerzy jak i ścianek reaktora i ewentualnie przy użyciu urządzenia rozpyłowego. Produkt reakcji rozpyla się na proszek (patenty Niemieckiej Republiki Federalnej nr 878944, 897101).

Znane urządzenia, w których reakcja sulfonowania przebiega w cienkiej warstwie cieczy na chłodnej ścianie reaktora, umożliwiają przerób tylko małych ilości surowców. O ile składniki reakcji sulfonowania w znanych urządzeniach spływają razem na tę samą tarczę lub talerz, konieczne są specjalne dodatkowe urządzenia do stałego i równomiernego chłodzenia wirującego narządu w celu odprowadzania ciepła reakcji albo też, jeśli zaniecha się takiego chłodzenia, można prowadzić reakcję tylko z niezadawalającym przerobem surowców, przy czym w obu przypadkach wspólnego ściekania składników reakcji na jeden wspólny narząd wirujący powstaje niebezpieczeństwo otrzymania, na skutek przegrzania, mniej lub więcej ciemnych produktów sulfonowania. Pozostaje więc do rozwiązania zagadnienie prowadzenia w sposób ciągły szybko przebiegającej reakcji sulfonowania przy użyciu kwasu chlorosulfonowego, 98—100%-go kwasu siarkowego lub oleum, jako środków sulfonujących, w prostej aparaturze, tak aby z pewnością uniknąć reakcji ubocznych prowadzących do pociemnienia produktu.

Zadanie to rozwiązuje wynalazek, którego przedmiotem jest sposób ciągłego sulfonowania związków organicznych za pomocą kwasu chlo-

rosulfonowego, 98—100%-go kwasu siarkowego lub oleum, przy zastosowaniu wirujących powierzchni w celu odrzucenia ciekłych lub znajdujących się w roztworze składników reakcji w kierunku studzonych ścianek reaktora. Według wynalazku każdy poszczególny składnik reakcji doprowadza się oddzielnie do co najmniej jednej, przeznaczonej wyłącznie dla niego, powierzchni wirującej, z której zostaje on oddzielnie odrzucony.

Do prowadzenia tego sposobu zgodnie z wynalazkiem nadaje się urządzenie znamienne tym, że posiada umieszczony w reaktorze szybko obracający się wał, zaopatrzony w kilka tarcz lub wirujących narządów o kształcie bębna z otworami w ścianie obwodowej, przy czym poszczególne, wirujące narządy posiadają jedno lub większą liczbę rurek doprowadzających, z których każda służy do doprowadzania wyłącznie jednego ze składników reakcji.

Jak przekonano się dalej, korzystnie jest powierzchnie wirników, po których przesuwają się składniki reakcji w celu rozpylenia go, zaopatrzyć w ścianki działowe, przebiegające aż do obwodu wirnika.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w związku z uwidocznionym na rysunku przykładem wykonania urządzenia według wynalazku. Na rysunku fig. 1 przedstawia przekrój pionowy urządzenia według wynalazku, fig. 2 — przekrój pionowy urządzenia rozpylającego, a fig. 3 — przekrój wzdłuż linii A—B oraz C—D na fig. 2. Cylindryczny reaktor 1 z wygiętym do spodu dnem otoczony jest płaszczem chłodzącym.

W pokrywie reaktora znajduje się otwór 3 do przeprowadzenia rurki doprowadzającej 5, służącej do doprowadzania surowca, który ma być sulfonowany, oraz otwór 4 do rurki 6, doprowadzającej środek sulfonujący.

Na pokrywie reaktora umieszczony jest silnik elektryczny 7, którego pionowy wał za pomocą sprzęgła obraca wał 8 przechodzący pionowo do wnętrza reaktora 1. Z wałem 8 za pomocą nasadki w kształcie tulejki połączony jest tarczowy wirnik 10.

Umieszczony nad wirnikiem 10 wirnik 11 spoczywa na podkładkach 13, które leżą na wirniku 10.

Służący jako tarcza przykrywająca wirnik 12 spoczywa na podkładkach 14, które leżą na wirniku 11. Płaszczyzny boczne podkładek 13 i 14 tworzą jedną płaszczyznę z obwodem zewnętrznym wirników.

Wirnik 10, 11 i 12, jak również umieszczone między nimi podkładki 13 i 14 są złączone ze sobą za pomocą nitów.

Tarczowe części wirników 10 i 11 ograniczają od góry i od spodu komorę rozdzielczą 25, a nasadki tych wirników w postaci tulejek ograniczają przestrzeń pierścieniową 15, do której dopływa surowiec poddawany sulfonowaniu z rurki doprowadzającej 5 i poprzez tę przestrzeń dostaje się do komory rozdzielczej 25. Z komory rozdzielczej 25 surowiec odprowadzany jest na zewnątrz między ściankami działowymi, utworzonymi przez powierzchnie boczne podkładek 13.

W podobny sposób utworzona jest druga komora rozdzielcza 26 za pomocą tarczowej części wirnika 11 i tarczy przykrywającej 12. Tulejowata nasadka wirnika 11 i tarcza przykrywająca 12 tworzą przestrzeń pierścieniową 16, do której wpływa środek sulfonujący przez rurkę doprowadzającą 6 i poprzez którą dostaje się do komory rozdzielczej 26, aby wydostać się z niej do przestrzeni reakcyjnej pomiędzy ściankami działowymi utworzonymi z płaszczyzn bocznych podkładek 14.

Przy układzie tego rodzaju kanały przebiegają z przestrzeni pierścieniowej 16 pomiędzy tarczą przykrywającą 12 a wirnikiem 11 oraz z przestrzeni pierścieniowej 15 między wirnikiem 11 i dolnym wirnikiem 10.

W pokrywie reaktora znajduje się otwór 19 do odprowadzania gazów reakcyjnych, zaś w dnie reaktora otwór spustowy 20 do produktu reakcji (gotowego produktu).

Urządzenie działa w następujący sposób. Za pomocą silnika elektrycznego 7 doprowadza się do szybkich obrotów wał 8 oraz połączone ze sobą wirniki 10, 11 i 12. Szybkość obrotowa wirników wynosi średnio 1000 m/minutę. Następnie w sposób ciągły doprowadza się odmierzoną ilość ciekłego materiału przeznaczonego do sulfonowania z przewodu dopływowego 5 poprzez przestrzeń pierścieniową 15 do komory rozdzielczej 25 i jednocześnie odmierzoną ilość środka sulfonującego z rurki doprowadzającej 6 poprzez przestrzeń 16 do komory rozdzielczej 26.

Na skutek szybkich obrotów wirników obydwa składniki zostają wyrzucone z komór rozdzielczych 25 i 26 w kierunku chłodzonych ścianek reaktora w ten sposób, że dopiero w stanie rozpylenia lub mgły stykają się ze sobą i reagują.

Produkt reakcji spływa następnie w dół po chłodzonych ściankach reaktora i odprowadzany jest w sposób ciągły przez otwór 20 w dnie

reaktora, podczas gdy powstałe gazy reakcyjne uchodzą przez otwór 19 znajdujący się w pokrywie reaktora.

Przykład I. Do przeprowadzenia reakcji sulfonowania stosuje się reaktor o pojemności 1500 litrów z płaszczem chłodzącym, przy czym średnica wewnętrzna części cylindrycznej reaktora wynosi 1,2 m. Wokół środkowej osi tej cylindrycznej części obracają się tarczowe wirniki 10 i 11. Średnica tych wirników wynosi 28 cm, a szybkość obrotowa 1500 obrotów na minutę. Na tarczowy wirnik 10 spływa przez rurkę doprowadzającą 5, z szybkością 550 kg na godzinę, mieszanina alkoholi tłuszczowych (liczba hydroksylowa — 230, liczba jodowa — 2,85; temperatura topnienia 30°C ciężar właściwy w temperaturze 38°C—0,825) a na tarczowy wirnik 11 spływa w tym samym czasie przez rurkę doprowadzającą 6 — 296 kg kwasu chlorosulfonowego 95%-ego. Temperatura mieszaniny alkoholi tłuszczowych wynosi 38°C, zaś kwasu chlorosulfonowego 21°C.

Każdy ze składników reakcji rozchodzi się po płaszczyźnie obracającego się wirnika, przeznaczonego do danego składnika reakcji, jest z niej odrzucany w postaci rozpylonej w kierunku chłodzonych ścianek sulfonatora.

Reakcja zaczyna się więc dopiero z chwilą, kiedy składniki reakcji znajdują się w stanie rozpylenia. W przestrzeni reakcyjnej następuje ogrzanie do temperatury 60—80°C. Po chłodzonych ściankach reaktora spływa powstały kwaśny ester alkoholu tłuszczowego i kwasu siarkowego i ścieka przez przewód spustowy, w ilości 770 kg na godzinę, o temperaturze 35—45°C, do neutralizatora, znajdującego się pod reaktorem. Po zobojętnieniu ługiem sodowym z wymienionej ilości spływającej w ciągu godziny otrzymuje się 2290 kg mieszaniny reakcyjnej o zawartości około 36% substancji aktywnej i stopniu zulfonowania 90.

Przykład II. Do reaktora wymienionego w przykładzie I doprowadza się w ciągu godziny 550 kg mieszaniny alkoholi tłuszczowych (liczba hydroksylowa 232; liczba jodowa — 47,9, temperatura topnienia 30,5°C, ciężar właściwy w temperaturze 38°C—0,825) oraz 440 kg 100%-go kwasu siarkowego. Metoda pracy i temperatury są te same jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 990 kg na 1 godzinę kwaśnego produktu sulfonowania, który po zobojętnieniu ługiem sodowym daje 3000 kg mieszaniny reakcyjnej o zawartości około 27% substancji aktywnej o stopniu zulfonowania 84.

Przykład III. Do reaktora wymienionego w przykładzie I doprowadza się w ciągu godziny 550 kg mieszaniny alkoholi tłuszczowych (liczba hydroksylowa — 230; liczba jodowa — 2,85, temperatura topnienia 30°C, ciężar właściwy w temperaturze 38°C—0,825) oraz 385 kg 20%-ego oleum. Metoda pracy i temperatury są te same, jak w przykładzie I. Otrzymuje się w ciągu 1 godziny 935 kg produktu sulfonowania, który po zobojętnieniu ługiem sodowym daje 2900 kg mieszaniny reakcyjnej o zawartości około 28% substancji aktywnej o stopniu zulfonowania — 88.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego sulfonowania związków organicznych za pomocą kwasu chlorosulfonowego, 98 — 100%-ego kwasu siarkowego lub oleum przy zastosowaniu obracających się płaszczyzn w celu odrzucenia ciekłych albo znajdujących się w roztworze składników reakcji w kierunku chłodzonych ścianek reaktora, znamienne tym, że reakcja składników reakcji rozpoczyna się dopiero wów-

- czas, gdy każdy poszczególny składnik reakcji po doprowadzeniu do co najmniej jednej dla niego przeznaczonej wirującej powierzchni zostaje przez nią rozpryskany, rozpylony lub przeprowadzony w stan mgły.
2. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienne tym, że posiada umieszczony w reaktorze (1) szybkoobracający się wał (8) zaopatrzony w kilka tarcz (10, 11) lub wirujących narzędzi o kształcie bębna z otworem i w ścianie obwodowej, przy czym poszczególne wirujące narzędzia posiadają jedną lub większą liczbę rurek doprowadzających (5, 6), z których każda służy do doprowadzania wyłącznie jednego ze składników reakcji.
 3. Urządzenie według zastrz. 2, znamienne tym, że powierzchnie wirników (10, 11), po których przesuwają się składniki reakcji, zaopatrzone są w ścianki działowe, przebiegające aż do obwodu wirnika.

Dr Friedrich Weiss

Zastępca: Kolegium Rzęczników Patentowych

