

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

72560

Patent dodatkowy
do patentu nr 69853

Zgłoszono: 05.10.1967 (P. 122891)

Pierwszeństwo: 14.10.1966 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1974

Kl. 12o,23/01

MKP C07c 143/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej L.

Twórca wynalazku: Sigurd Rösinger

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals
Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania metodą ciągłą alifatycznych kwasów sulfonowych o łańcuchu prostym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alifatycznych kwasów sulfonowych o łańcuchu prostym o 10—30 atomach węgla przez poddanie reakcji metodą ciągłą odpowiednich węglowodorów z dwutlenkiem siarki i tlenem, następną ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej i zawrócenie nieprzereagowanych węglowodorów do reaktora.

Stan techniki.

Z opisu patentowego NRF nr 735096 znany jest sposób wytwarzania kwasów sulfonowych z węglowodorów parafinowych przez naświetlanie mieszaniny węglowodorów z dwutlenkiem siarki i tlenem za pomocą promieni fotoaktywnych. Z opisu patentowego NRF nr 903815 znany jest sposób wytwarzania alifatycznych kwasów sulfonowych z węglowodorów parafinowych przez wprowadzanie dwutlenku siarki i tlenu przy oddziaływaniu ozonu. Z opisu patentowego NRF nr 887503 znana jest również możliwość uruchamiania tej reakcji za pomocą nadtlenuków organicznych.

Ponadto z opisu patentowego NRF nr 1 139 116 znany jest sposób wytwarzania alifatycznych i cykloalifatycznych kwasów sulfonowych przez poddanie jednoczesnej reakcji nasyconych nierozgałęzionych węglowodorów alifatycznych o 10—30 atomach węgla lub węglowodorów cykloalifatycznych z dwutlenkiem siarki i tlenem pod działaniem promieni gamma. Z opisu patentowego NRF nr 1 206 890 wiadomo również, że reakcja zachodzi także przy naświetlaniu przerywanym. Proponowano już także w belgijskim

2

opisie patentowym nr 676 007 jedynie zapoczątkowanie reakcji przez działanie promieni wysokoenergetycznych i następnie dalsze jej prowadzenie bez dopływu energii.

5 Wszystkie tego rodzaju sposoby prowadzą do otrzymania kwasów sulfonowych o zmiennych wartościach kwasów dwusulfonowych, w szczególności przy użyciu promieni gamma, zawartość kwasów dwusulfonowych jest na ogół tak wysoka, że właściwości środków piorących wytworzonych z nich sulfonianów sodu ulegają wskutek tego pogorszeniu.

10 Przedmiotem wynalazku według patentu głównego nr 69 853 jest sposób wytwarzania alifatycznych kwasów sulfonowych o łańcuchu prostym o 10—30 atomach węgla przez poddanie reakcji w sposób 15 ciągle odpowiednich węglowodorów z dwutlenkiem węgla i tlenem pod działaniem promieni wysokoenergetycznych i następną ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej, polegający na tym, że mieszaninę tych trzech substancji wyjściowych poddaje się w reaktorze działaniu wysokoenergetycznych promieni, 20 następnie mieszaninę reakcyjną przeprowadza się do naczynia ekstrakcyjnego, gdzie przez ekstrakcję metodą ciągłą za pomocą stale odtwarzającej się mieszaniny składającej się z 20—40% kwasów sulfonowych, 25—45% węglowodorów alifatycznych o łańcuchu prostym, 4—8% kwasu siarkowego i 10—30% 25 wody, która jest stale uzupełniana, następuje rozdzielanie na mieszaninę o wyżej wymienionym składzie i na znajdującą się nad nią warstwę nieprzereaa-

gowanych i bezwodnych węglowodorów, które odprowadza się w górnej części i doprowadza ponownie do reaktora, podczas gdy mieszaninę o wyżej wymienionym składzie odprowadza się w dolnej części naczynia ekstrakcyjnego i poddaje dalszej przeróbce w znany sposób.

Istota wynalazku

W dalszym rozwinięciu sposób według patentu głównego nr 69 853 znaleziono obecnie sposób wytwarzania nasyconych, alifatycznych kwasów sulfonowych o łańcuchu prostym o 10—30 atomach węgla przez poddanie reakcji metodą ciągłą odpowiednich węglowodorów z dwutlenkiem siarki i tlenem, następną ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej i zawrócenie nieprzereagowanych węglowodorów do reaktora według patentu głównego nr 69 853, polegający na tym, że zapoczątkowanie reakcji przeprowadza się za pomocą ozonu użytego zamiast wysokoenergetycznego promieniowania, przy czym mieszaninę tych trzech substancji wyjściowych poddaje się działaniu ozonu tak długo, aż zostanie uruchomione tworzenie kwasu sulfonowego, po czym wyłącza się dopływ ozonu i reakcję prowadzi się dalej samoczynnie. Mieszaninę reakcyjną przeprowadza się do naczynia ekstrakcyjnego i ekstrahuje w sposób ciągły za pomocą stale odtwarzającej się mieszaniny, składającej się z 15—50% kwasów sulfonowych, 20—60% alifatycznych węglowodorów o łańcuchu prostym, 3—10% kwasu siarkowego i 5—40% wody, która jest uzupełniana w sposób ciągły. W naczyniu ekstrakcyjnym następuje rozdzielanie na mieszaninę o wyżej wymienionym składzie i na znajdującą się nad nią warstwę nieprzereagowanych i bezwodnych węglowodorów. Odprowadza się je w górnej części naczynia ekstrakcyjnego i doprowadza ponownie do reaktora, podczas gdy mieszaninę o wyżej wymienionym składzie odprowadza się w dolnej części naczynia ekstrakcyjnego i poddaje dalszej przeróbce w znany sposób.

Jako węglowodory stosuje się korzystnie technicznie parafiny o łańcuchu prostym o 10—30, korzystnie 10—20 atomach węgla, w których główna część n-parafin zawiera 12—18 atomów węgla.

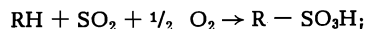
Reakcję przeprowadza się korzystnie w ten sposób, że potrzebny tlen lub jego część przeprowadza się przez ozonizator, po czym uzyskuje się na ogół stężenie ozonu 1—10%, mniejsze lub większe stężenia ozonu lub czysty ozon są możliwe, ich zastosowanie prowadzi jedynie do przedłużenia lub skrócenia czasu uruchamiania reakcji. Czas doprowadzania ozonu jest uzależniony od czystości użytych węglowodorów i wynosi na ogół 2—30 godzin.

Korzystne jest oddzielanie utworzonego w początkowym okresie dodawania ozonu ciemnego oleju ciężkiego, zawierającego kwas sulfonowy i usunięcie go z mieszaniny reakcyjnej.

Wytwarzanie kwasów sulfonowych wymienionych wyżej węglowodorów można przeprowadzić w temperaturze 0—80°C, korzystnie 10—40°C, pod ciśnieniem 0—50 atn, w szczególnych przypadkach także wyższym, korzystnie 0—5 atn.

Gazową mieszaninę dwutlenku siarki i tlenu stosuje się korzystnie w dużym nadmiarze, przy czym objętość mieszaniny gazowej, przeprowadzanej na godzinę, może osiągnąć 10—1500-krotną wielkość

objętości użytych węglowodorów; korzystnie stosuje się objętość 100—1000-krotną. Stosunek dwutlenku siarki do tlenu musi wynosić co najmniej 2:1 według równania reakcji



korzystnie stosuje się mieszaniny gazowe o większej zawartości dwutlenku węgla w stosunku 3:1—20:1. Szczególnie korzystne wyniki osiąga się przy zastosowaniu mieszanin w stosunku 8:1—14:1. Mieszaninę gazową wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej celowo w stanie silnego rozdrobnienia, np. za pomocą bełkotki pierścieniowej.

W przypadku zmniejszenia prędkości reakcji, co można rozpoznać po zmniejszeniu się stosunku SO_2 do O_2 w mieszaninie reakcyjnej, można ją doprowadzić ponownie do pierwotnego poziomu bez doprowadzenia ozonu, zmniejszając szybkość, z jaką pompuje się mieszaninę reakcyjną do kolumny, po czym prędkość pompowania doprowadza się również ponownie do stanu normalnego. W razie potrzeby można również zwiększyć szybkość reakcji przez ponowne i krótkotrwałe dodanie ozonu.

Za pomocą sposobu według wynalazku można wytwarzać w sposób ciągły i szczególnie ekonomiczny kwasy sulfonowe, zdolne do biologicznej odbudowy. Szczególnie korzystne i zarazem zaskakujące jest to, że zawartości kwasów dwusulfonowych w produktach otrzymanych sposobem według wynalazku są tak małe, że działanie piorące produktów nie ulega pogorszeniu. Nieoczekiwany jest poza tym fakt, że proces według patentu głównego nr 69 853 można uruchomić w korzystny sposób przez jednorazowe dodanie ozonu zamiast użycia wysokoenergetycznego promieniowania, po czym proces przebiega dalej przy doprowadzaniu w sposób ciągły trzech substancji wyjściowych w ciągu tygodni lub miesięcy bez jakiegokolwiek doprowadzania ozonu. Zaleta techniczna sposobu według wynalazku polega przede wszystkim na zastąpieniu kosztownych źródeł wysokoenergetycznego promieniowania przez ozonizator.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób przeprowadzenia procesu według wynalazku.

Przykład I. W reaktorze o pojemności 100 l do 90 l technicznie czystego, alifatycznego węglowodoru o prostym łańcuchu o 10—20 atomach węgla, którego główna frakcja zawiera 12—18 atomów węgla, wprowadza się za pomocą bełkotki pierścieniowej mieszaninę dwutlenku siarki i tlenu w stosunku 10:1 z szybkością 16 m³/h. Przez ozonizator, zasilany napięciem pierwotnym 170 V, przepuszcza się najpierw 100 l na godzinę tlenu, którą to ilość w ciągu 10 godzin podwyższa się do 200 l na godzinę. Tlen o zawartości 4% objętościowych ozonu włącza się w obieg gazu i wprowadza do reaktora. Zapotrzebowanie tlenu wzrasta w trakcie przebiegu reakcji, doprowadzenie tlenu dobiera się tak, aby skład gazu odpowiadał stale wyżej podanemu stosunkowi 10:1. Ciśnienie gazu w reaktorze wynosi 0,2 atn, temperatura 17°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w obiegu najpierw przez rozdzielacz kulisty 14 (Fig.) za pomocą pompy 5 przewodami 15 i 16. Przewody 18 i 17 pozostają zamknięte. Podczas wprowadzania ozonu mieszanina reakcyjna staje się najpierw męt-

na, potem ciemno-brązowa. Utworzony przy tym kwas sulfonowy wydziela się jako specyficznie ciężki olej w rozdzielaczu kulistym 14 i może być z niego odprowadzony w punkcie 19. Gdy wydzielanie się oleju osiągnie wartość 2 kg na godzinę, wtedy mieszaninę reakcyjną przepompowuje się przewodami 18 i 17 za pomocą pompy 5 do naczynia ekstrakcyjnego 6 z szybkością 30 l na godzinę. Rozdzielacz kulisty 14 i przewód 15 pozostają przy tym zamknięte. Ozonizator wówczas wyłącza się.

Po upływie łącznie 50 godzin osiąga się stacjonarny stan mieszaniny reakcyjnej. Stężenie kwasu sulfonowego w mieszaninie reakcyjnej przy szybkości pompowania 24 l na godzinę wynosi 5—9%. Ilość doprowadzanego tlenu wynosi 220 l na godzinę, ilość doprowadzanego dwutlenku siarki 600 l na godzinę. Należy przy tym wprowadzać do naczynia ekstrakcyjnego 2,0 l wody na godzinę.

W dolnej części naczynia ekstrakcyjnego 10 odprowadza się na godzinę 6 l mieszaniny składającej się z 31% węglowodorów, 25,3% wody, 6,3% kwasu siarkowego, 27,8% kwasów jednosulfonowych i 9,4% kwasów dwusulfonowych. Mieszaninę ogrzewa się w oddzielaczu 11 przy średnio półgodzinnym czasie pozostawiania w nim w temperaturze 110°C, przy czym oddziela się 6% objętościowych 57% wodnego roztworu kwasu siarkowego. Otrzymuje się 2,5 kg kwasu sulfonowego na godzinę. Po upływie 310 godzin reakcja przebiega nadal bez zmian. Można ją zakończyć przerywając dopływ gazów.

Przykład II. Opisane w przykładzie I doświadczenie kontynuuje się w takiej samej aparaturze w temperaturze 26°C. Dopływ tlenu wzrasta do 240 l na godzinę. Po zwiększeniu szybkości pompowania do 50 l na godzinę ustala się w reaktorze stacjonarne stężenie kwasu sulfonowego w wysokości 3—5%. Mieszanina reakcyjna składa się z 92,6% węglowodorów, 0,7% kwasu siarkowego, 4,9% kwasów jednosulfonowych i 0,7% kwasów dwusulfonowych, co odpowiada stosunkowi 87,5% kwasów jednosulfonowych do 12,5% kwasów dwusulfonowych. W dolnej części naczynia ekstrakcyjnego odprowadza się przy dopływie 2,4 l wody na godzinę 9 l ekstraktu, skła-

dającego się z 35,6% węglowodorów, 26,9% wody, 7,2% kwasu siarkowego, 25,8% kwasów jednosulfonowych i 4,5% kwasów dwusulfonowych. Mieszanina kwasów sulfonowych składa się zatem z 85,2% kwasów jednosulfonowych i 14,8% kwasów dwusulfonowych. Ekstrakt ogrzewa się w rozdzielaczu 11 przy średnim czasie pozostawiania w nim 20 minut w temperaturze 110°C, przy czym oddziela się 6% objętościowych 51%-go kwasu siarkowego. Na godzinę otrzymuje się 3 kg kwasów sulfonowych. Doświadczenie zakończono świadomie po upływie 25 godzin, przerywając dopływ gazów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania metodą ciągłą alifatycznych kwasów sulfonowych o łańcuchu prostym o 10—30 atomach węgla przez poddanie reakcji odpowiednich węglowodorów z dwutlenkiem siarki i tlenem, następną ekstrakcję mieszaniny i zawrócenie nieprzereagowanych węglowodorów do reaktora według patentu głównego nr 69 853, **znamienny tym**, że uruchomienie reakcji przeprowadza się za pomocą ozonu, stosując go zamiast promieniowania wysokoenergetycznego, przy czym mieszaninę trzech substancji wyjściowych poddaje się tak długo działaniu ozonu, aż zostanie uruchomione tworzenie kwasu sulfonowego, po czym wyłącza się dopływ ozonu i reakcję prowadzi się dalej samoczynnie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę mieszaniny reakcyjnej 0—80°C, korzystnie 10—40°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się objętość gazu, przeprowadzonego na godzinę przez mieszaninę reakcyjną, stanowiącą 10—1500 krotną, korzystnie 100—1000-krotną ilość objętości użytych węglowodorów.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się gaz reakcyjny, zawierający dwutlenek siarki i tlen w stosunku 3 : 1 — 20 : 1, korzystnie 8 : 1 — 14 : 1.

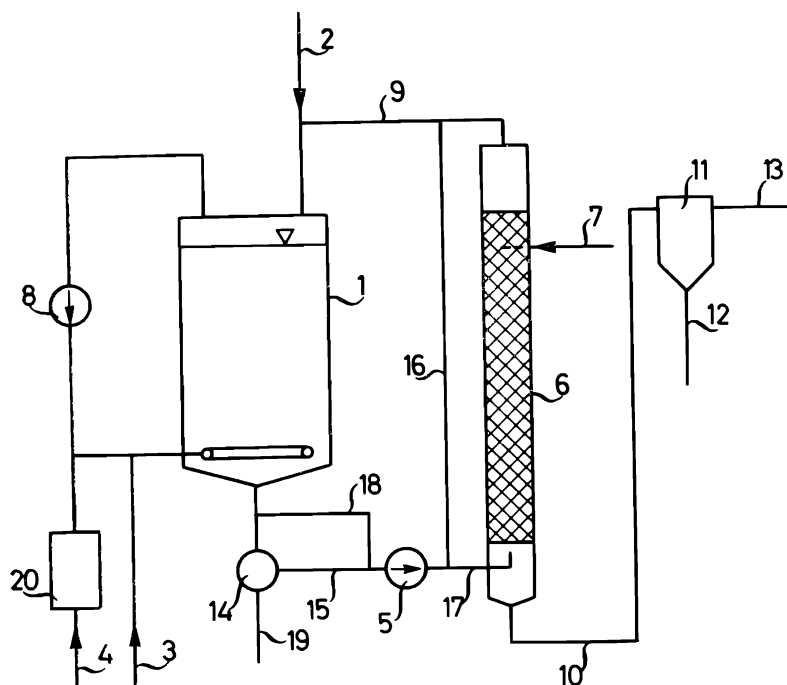


Fig.