Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 791225

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 06.08.71 (21) 1684922/23-04

(51) М. Кл.[3] С 07 С 141/02, С 11 D 1/12

(23) Приоритет - (32) 07.08.70

(31) 7029211 (33) Франция

Опубликовано 23.12.80. Бюллетень № 47

Дата опубликования описания 23.12.80

(53) УДК 547.269.3 (088.8)

(72) Авторы изобретения: Иностранцы Аристид Бой, Анри Гали, Рауль Ивальди и Юбер Пасседруа (Франция)

(71) Заявитель: Иностранная фирма "АТО Шимми" (Франция)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНСУЛЬФОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения алкансульфонатов щелочных металлов, которые находят применение в качестве детергентов.

Известен способ получения щелочных алкансульфонатов, заключающийся в сульфировании углеводородов серным ангидридом в безводной среде с последующей обработкой реакционной смеси спиртом предпочтительно в количестве 0,5-3 вес.% в процессе нейтрализации щелочью [1].

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения алкансульфонатов щелочных металлов, заключающийся в том, что смесь алкансульфокислот, полученную сульфоокислением парафинов и содержащую также серную кислоту, воду и несульфонированные парафины, обрабатывают 0,5-5-кратным избытком спирта C_1-C_3 и щелочью, при этом происходит разделение реакционной смеси на три слоя: водный слой сульфатов, спиртовый слой алкансульфонатов и слой парафинов. Полученный сульфонат содержит 2,5-5% неорганических солей [2].

2

Однако этот способ не позволяет получать щелочные алкансульфонаты в порошкообразном состоянии путем обычного диспергирования жидкого сульфоната без введения добавок, препятствующих комкованию порошка.

Цель изобретения - получение обезвоженного высококачественного сульфоната.

Поставленная цель достигается тем, что водную смесь, содержащую соответственно сульфокислоты, серную кислоту и парафины, обрабатывают спиртом с 5-12 атомами углерода в количестве от 10 до 150 вес.% от исходной смеси, отделяют водный слой, содержащий серную кислоту, органический слой нейтрализуют щелочью и азеотропной перегонкой удаляют спирт, остатки воды и парафины.

Спирты предпочтительно используют в количестве 20-80 вес.% от исходной смеси.

В качестве спиртов C_5-C_{12} используют пентанол-1, гексанол-1, гептанол-1, октанол-1, деканол-1, додеканол-1, 2-этилбутанол-1, 2-метилпентанол-1, 2-этилгексанол-1, 2,6-диметил-4-гептанол, 3-этилгексанол-1, 2,7-диме-

тилоктанол, октанол-2, циклогексанол и т.д., а также их смеси.

Согласно изобретению пропорция слабополярного спирта или смеси таких спиртов, добавляемых к сырому сульфоновому раствору, чтобы вызвать выделение серной кислоты, может колебаться от 10 до 150 в.ч. данного раствора. Предпочтительно употреблять от 20 до 80 в.ч. слабополярного спирта на 100 в.ч. сырого сульфонового раствора.

Углеводороды удаляют из фазы, включающей сульфоновые кислоты, до или после выделения серной кислоты, добавкой к фазе легкого полярного растворителя, не смешивающегося с углеводородами, который вызывает их высаливание.

Фаза, содержащая сульфоновые кислоты, представляет собой либо сырой сульфоновый раствор, если углеводороды удаляют до выделения серной кислоты, либо органическую спиртовую фазу, содержащую в растворе сульфоновые кислоты, если удаление углеводородов имеет место после выделения серной кислоты.

Легкими полярными растворителями, употребляющимися для проведения высаливания углеводорода, могут быть метанол, легкие сложные эфиры, карбоновые кислоты, сульфоксиды и т.д. Важно чтобы эти растворители были несмешивающимися с выделяемыми углеводородами.

Количество легких полярных растворителей, добавляемых к фазе, содержащей сульфоновые кислоты, может быть от 10 до 90 в.ч. на 100 в.ч. этой фазы, причем предпочтительное количество - около 60 в.ч.

Когда удаление углеводородов проводят на сыром сульфоновом растворе, полярный раствор обычно выделяют из сульфонового раствора, очищенного от углеводородов, до обработки слабополярным спиртом.

Сепарация сульфоновых кислот от их раствора в фазе, содержащей слабополярный спирт, представляет несколько вариантов в зависимости от того, обрабатывают ли раствор с удаленными или неудаленными углеводородами и хотят ли получить свободные сульфоновые кислоты или сульфонаты.

Выделение сульфоновых кислот под видом сульфонатов состоит главным образом из нейтрализации спиртового раствора сульфоновых кислот, затем выделения путем испарения слабополярного спирта и также углеводородов, если их не удалили предварительно обработкой полярным растворителем.

Соответствующие агенты нейтрализаций включают гидроокиси или карбонаты щелочных металлов, в частности натрий и калий, и окиси гидроокиси и карбонаты щелочно-земельных металлов, в частности кальций. Эти агенты нейтрализации можно употреблять в твердом состоянии или в спиртовых или водных растворах и в пропорциях, по меньшей мере, достаточных для нейтрализации совокупности сульфоновых кислот. Предпочтительно использовать легкий избыток агента нейтрализации по отношению к стехиометрической пропорции.

Выпаривание нейтрализованного раствора применяют при таких давлениях и температуре, чтобы сульфонат был в расплавленном состоянии. Обычно проводят процесс при атмосферном давлении, хотя можно работать при более или менее высоком вакууме.

Можно удалять слабополярный спирт и, в случае надобности, парафины в виде азеотропной смеси с третьим компонентом, который добавляют в соответствующих пропорциях к нейтрализованному раствору. Этот вариант особенно заслуживает рассмотрения, когда азеотропная смесь перегоняется при температуре гораздо более низкой, чем температура слабополярного спирта или парафина.

В варианте, который применяют к обработке спиртового раствора сульфоновых кислот, рекуперируют полярный растворитель перегонкой после этапа нейтрализации и до испарения слабополярного спирта.

Для получения свободных сульфоновых кислот удаляют спирт из спиртового раствора сульфоновых кислот с удаленным углеводородом, азеотропной перегонкой при давлении, самое большее равном атмосферному давлению. Для этого регулируют количество воды в спиртовом растворе сульфоновых кислот так, чтобы весь спирт перегонялся под видом азеотропной смеси с водой. Сульфоновые кислоты получают на дне колонны в виде жидкости, которую далее нейтрализуют, чтобы перейти к сульфонатам.

Когда удаление углеводородов полярным растворителем проводят на спиртовом растворе сульфоновых кислот, очищенных от серной кислоты, рекуперируют полярный растворитель перегонкой до выделения слабополярного спирта путем азеотропной перегонки.

Сульфонат щелочного или щелочноземельного металла, полученный в расплавленном состоянии после испарения нейтрализованной спиртовой фазы, фактически свободен от воды, слабополярного спирта и несульфированного углеводорода. Его можно легко превратить в очень текучий белый порошок, фактически безводный и не образующий комков.

Такой порошок легко манипулировать и он хорошо подходит, в частности, для пневматического транспортирования. Его можно легко складировать и включать без затруднения в рецепт

смеси детергента, выдающегося в порошкообразном виде.

Крупность этого порошка может колебаться в широких пределах в зависимости от применений, для которых он предназначается. Для обычных употреблений она заключается предпочтительно между 40 и 600 мк.

Для получения этого порошка можно употреблять любой способ, позволяющий получение порошкообразного продукта определенной крупности, исходя из расплавленной массы.

Пример 1. Фотохимический реактор, питающийся смесью насыщенных линейных углеводородов, водой, сернистым ангидридом и кислородом, выдает сульфоновый сырой раствор следующего состава, вес.%:

Сульфоновая кислота	20,6
Серная кислота	7,2
Несульфонированные парафины	31
Вода	41,2

К 1000 г этого раствора, предварительно дегазированного, добавляют 300 г гептанола. После перемешивания в контакторе, смесь направляют к декантатору, где выделяются 340 г тяжелой водной фазы, содержащей 20% серной кислоты. Сульфоновые кислоты, содержащиеся в органической легкой фазе, нейтрализуют с помощью 50%-ного раствора гидроокиси натрия, употребляемого в небольшом избытке по отношению к стехиометрическому количеству.

Спиртовый раствор сульфоната натрия направляют к выпарному аппарату, действующему при 175°С, в котором выделяют гептанол и оставшуюся воду. Затем выпаривают парафин в выпарном аппарате в тонком слое при температуре и давлении, достаточных для удаления всего парафина.

Получают 226 г сульфоната натрия, содержащего около 2,5% сульфата натрия и меньше 1% парафина.

Пример 2. К органической фазе, полученной в примере 1 после выделения серной кислоты, добавляют 570 г метанола. Происходит расслоение смеси в парафиновую фазу, фактически свободную от других продуктов и спиртовую фазу, содержащую сульфоновые кислоты в растворе. Выделение обеих фаз проводят в центрифуге.

302 г парафина высаливают и рециркулируют к фотохимическому реактору. Депарафинированный раствор нейтрализуют 61,5 г 50%-ного едкого натра, затем направляют в дистилляционную колонну, где рекуперируют в головке метанол, который рециркулируется.

На дне колонны водный сульфонат натрия и тяжелый спирт посылают в выпарной аппарат, где выпаривание воды, гептанола и следов остающихся парафинов проводят при температуре и давлении, достаточных для приведения сульфоната в расплавленное состояние.

Получают после охлаждения 225 г сульфоната с содержанием сульфата натрия порядка 2,5 вес.% и практически свободного от парафина.

Пример 3. К 1000 г сырого сульфонового раствора добавляют 600 г метанола при комнатной температуре. После перемешивания и декантации смесь разделяется на две фазы. Верхняя фаза содержит 300 г парафина. Нижняя фаза - 10 г парафина, 72 г серной кислоты, 206 г сульфоновой кислоты, 412 г воды и 600 г метанола.

После выделения обеих фаз парафины рециркулируются к фотохимическому реактору.

Метанол удаляют из оставшегося раствора перегонкой. Затем добавляют к депарафинированному раствору сульфоновых кислот и серной кислоты 210 г гептанола для высаливания серной кислоты. Смесь переходит в контактор и разделяется на две фазы в отстойнике.

Выделяют водную фазу, содержащую 70 г серной кислоты, т.е. 97% серной кислоты, содержащейся в эфлюенте реактора, 300 г воды и менее 0,2% гептанола.

Органическую фазу, содержащую сульфоновые кислоты в растворе, нейтрализуют 61,5 г 12%-ного едкого натра, затем направляют в выпарной аппарат для выделения из нее воды и гептанола, как описано в примере 2.

После охлаждения при комнатной температуре получают 227 г твердого продукта, содержащего около 1,5% сульфата натрия и менее 1% парафина.

Пример 4. 1000 г сырого сульфонового раствора депарафинируют, затем обрабатывают для выделения из него серной кислоты, как описано в примере 3.

Полученный органический раствор перегоняют при температуре около 100°С в присутствии количества воды, достаточного для удаления 210 г гептанола в виде азеотропной смеси, содержащей 83% воды и 17% гептанола.

На дне колонны получают сульфоновые кислоты в виде вязкой жидкости. Эту жидкость можно обрабатывать, в случае надобности, основанием для нейтрализации сульфоновых кислот и получения сульфонатов.

Пример 5. Следуют методу, аналогичному примеру 3, заменяя метанол, употребляемый для депарафинирования сырого сульфонового раствора, тем же количеством смеси легких сложных эфиров с плотностью, близкой

к 0,8, и температурой кипения между 50 и 80°С.

Получают после испарения гептанола 225 г сульфоната натрия, содержащего около 1,5% сульфата натрия и практически свободного от парафина.

Пример 6. К 1000 г сырого сульфонового раствора добавляют 300 г пентанола-1.

После перемешивания в контакторе смесь направляют в декантатор, где выделяют водную фазу, содержащую 69,3 г серной кислоты, т.е. 92,2% серной кислоты, содержащейся в сыром сульфоновом растворе.

Органическую фазу, содержащую сульфоновые кислоты, обрабатывают согласно методу, аналогичному примеру 1, для выделения сульфоновых кислот в виде сульфоната натрия.

Полученный сульфонат содержит около 1,8% сульфата натрия и 1% парафина.

Употребляя количества пентанола-1, соответственно равные 50 вес.% и 70 вес.% от сырого сульфонового раствора, высаливают в водную фазу соответственно 96,7 вес.% и 90 вес.% серной кислоты, содержащейся в сыром сульфоном растворе.

Пример 7. Следуя методу, аналогичному примеру 1, проводят серию обработок сырого сульфонового раствора, заменяя каждый раз гептанол-1 переменными количествами одного из следующих спиртов: октанол-1, 2-этил-гексанол, октанол-2, деканол-1, додеканол-1, циклогексанол и смесь спиртов под названием АЛФОЛ 610 (20% гексанола, 35% октанола и 44% деканола).

Спирт	% спирта по весу сырого сульфонового раствора	% серной кислоты, высаленной в водную фазу	Примечание
1	2	3	4
Октанол-1	15	83,5	
	30	86,6	
	50	93,8	
	70	95,2	
2-Этил-гексанол	15	89,9	
	30	91,0	
	50	96,7	
	70	97,3	
Октанол-2	15	91	
	30	92,2	
	50	96,4	
Деканол-1	15	91	Время декантации 3 ч
	30	93,7	
	50	96,7	
	70	96,3	
Додеканол-1	15	86	Декантация в течение 2 ч при 55°С
	30	90,7	
	50	89,0	
	70	90,7	
Циклогексанол	30	96,2	
	50	96,7	
	70	90	
АЛФОЛ	30	94	
	40	96,9	
	50	96,1	

Продолжение табл.

В таблице приведены весовое процентное содержание серной кислоты, высаленной в водную фазу в зависимости от природы спирта, и весовое соотношение спирта и сырого сульфонового раствора.

Содержание сульфата натрия в полученном сульфонате ниже 4,5 вес.%, когда более 90% серной кислоты высалено в водную фазу и составляет около 1,5 вес.%, когда высаливание серной кислоты достигает приблизительно 97%.

Пример 8. В порядке сравнения проводят два опыта обработки сырого сульфонового раствора с помощью изопропанола и бутанола-1. По отношению к обрабатываемому сырому сульфоновому раствору содержание изопропанола составляет 25 вес.%, а бутанола-1 - 50 вес.%.

После перемешивания смеси и декантации, выделяют в каждом опыте водную фазу и органическую фазу, содержащую в растворе сульфоновые кислоты. Водная фаза содержит 30 вес.% в случае изопропанола и 60 вес.% в случае бутанола-1 серной кислоты,

содержащейся в сыром сульфоновом растворе.

В обоих опытах содержание серной кислоты в органической фазе достаточно высокое, чтобы можно было предусматривать выделение из нее сульфоновых кислот, как описано в предыдущих примерах. Необходимо сначала выделить серную кислоту, остающуюся в органической фазе в виде сульфата натрич. Кроме того, содержание сульфата натрия в полученном сульфонате составляет 4-5 вес.%.

Анализ примеров показывает, что обработка сырого сульфонового раствора спиртами C_4 и C_3 не позволяет выделять удовлетворительным образом серную кислоту из сульфоновых кислот, содержащихся в данном растворе. Напротив, по данному способу использование спиртов, содержащих по меньшей мере пять атомов углерода в молекуле, делает возможным практически полное выделение и вследствие этого исключает последующее выделение серной кислоты в виде сульфата.

Пример 9. Парафин-сульфонат, выделенный как описано в примере 3, в результате обработки сырого сульфонового раствора, полученного путем сульфокисления фракции парафинов C_{13}-C_{17}, поступает из выпарного аппарата при температуре, близкой к 200°С и обладает вязкостью порядка 50 пауз.

Сульфонат в расплавленном состоянии затвердевает на специальном барабане, охлажденном внутри циркуляцией воды. Полученные чешуйки измельчают в дезинтеграторе, снабженном ножами, вращающимися с большей скоростью.

Порошок подают в систему циклонов и выделяют фракцию, размер частиц которой заключается между 80 и 300 мк, причем частицы больших размеров возвращают в дезинтегратор.

Полученный порошок сульфоната белый и представляет собой округленные зерна. Он практически безводный, обладает большой текучестью и не образовывает комков даже после продолжительного хранения на складе.

Пример 10. Парафин-сульфонат натрия, полученный как описано в примере 3, вводят под давлением при температуре порядка 200°С в форсунку и распыляют в потоке воздуха при комнатной температуре, в котором образованные частицы охлаждаются.

Получают порошок сульфоната натрия, образованный из сферических зерен, диаметр которых заключается между 200 и 400 мк.

Этот порошок белый, практически безводный, текучий. После продолжительного хранения образования комков не наблюдается.

Формула изобретения

1. Способ получения алкансульфонатов щелочных металлов из водной смеси, содержащих соответственно сульфокислоты, серную кислоту и парафины, путем обработки этой смеси спиртом с использованием нейтрализации и последующим выделением целевого продукта, отличающийся тем, что, с целью получения высококачественного обезвоженного целевого продукта, обработку реакционной смеси проводят спиртами, содержащими 5-12 атомов углерода, в количестве от 10 до 150 вес.%, отделяют водную фазу, содержащую серную кислоту, а в органическую фазу добавляют щелочь с последующей азеотропной отгонкой спирта, остатков воды и парафина.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что спирт используют в количестве от 20 до 80 вес.%.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Великобритании №761095, кл. С 2 С.

2. Патент ГДР №70087, кл. 12023/01, опублик. 1969 (прототип).

Составитель Т.Левашова
Редактор Т.Кугрышева Техред Н.Граб Корректор М.Шароши

Заказ 9109/72 Тираж 495 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4