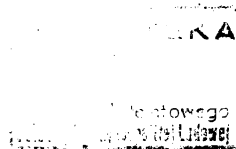


URZĄD PATENTOWY



607c 69/22



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27112.

Kl. 12 o, 5/04.

Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

Sposób wytwarzania soli estrów alkylowych.

Zgłoszono 2 lipca 1935 r.

Udzielono 24 sierpnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 3 lipca 1934 r. (Niderlandy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania soli estrów alkylowych kwasów wielozasadowych, a zwłaszcza takich, które otrzymuje się jako produkty reakcji olefin z wielozasadowymi kwasami mineralnymi.

Wykryto, że otrzymuje się sole estrów alkylowych o doskonałych właściwościach, jeśli do otrzymywania przez krakowanie olefin, na które działa się następnie wielozasadowymi kwasami mineralnymi stosuje się, jako materiał wyjściowy, substancję węglowodorową, zawierającą co najmniej 10% wosku parafinowego. Stwierdzono również, że im większa jest zawartość wosku parafinowego w materiale wyjściowym, tym lepsze otrzymuje się produkty

końcowe, pod tym jednakże warunkiem, że skład pozostałej części materiału wyjściowego pozostaje stale ten sam. Oczywiście, że z reguły korzystniej jest stosować materiał, zawierający co najmniej 50% wosku parafinowego, niż materiał zawierający około 20% wosku parafinowego, a doskonałe sole estrów alkylowych otrzymuje się stosując jako materiał wyjściowy czysty wosk parafinowy albo substancje o bardzo dużej jego zawartości.

Według wynalazku niniejszego stosuje się, jako bogate w wosk parafinowy, oleje mineralne lub oleje smołowe, takie jak np. oleje smołowe z węgla brunatnego, jak również ich produkty destylacji i pozostałości podestylacyjne, zawierające wosk.

Stwierdzono, że ropa naftowa, ozokeryt, воск miękki, placki z prasy filtracyjnej lub inne woski węglowodorowe albo materiały, zawierające głównie воск parafinowy, nadają się doskonale, jako materiał wyjściowy, do otrzymywania przez krakowanie węglowodorów nienasyconych, które następnie mają reagować z kwasami wielozasadowymi. Takie mydła o doskonałych właściwościach otrzymuje się, jeśli stosuje się, jako materiał wyjściowy, zawierającą воск parafinowy substancję, otrzymywaną przy usuwaniu wosku z produktów destylacji nafty, a jeszcze lepiej — z produktów destylacji smarów, które przed tym zostały potraktowane jednym lub kilkoma rozpuszczalnikami w celu zmniejszenia ilości zawartych w nich związków aromatycznych.

Krakowanie materiałów woskowych przeprowadza się najkorzystniej w fazie parowej albo też materiał wyjściowy poddaje się najpierw krakowaniu w fazie ciekłej, a następnie w fazie parowej.

W obu tych przypadkach krakowania można w razie potrzeby stosować katalizatory. W ten sposób otrzymuje się ciekłe produkty krakowania, przy czym ilość zawartych w nich olefin wynosi prawie 100%, np. 90 lub 95%, pozostałość zaś składa się głównie z węglowodorów nasyconych. W razie potrzeby można materiał wyjściowy lub produkty nienasycone, otrzymywane z niego przez krakowanie, poddać odpowiedniemu traktowaniu wstępnemu. Zawartość wosku parafinowego, znajdującego się w materiale wyjściowym, można zwiększyć przez traktowanie za pomocą odpowiednich rozpuszczalników, które rozpuszczają związki aromatyczne; albo też produkty nienasycone, otrzymywane podczas krakowania materiału wyjściowego, można traktować niewielkimi ilościami H_2SO_4 lub $AlCl_3$ w celu usunięcia niektórych związków nienasyconych o po-

dwójnym wiązaniu, takich jak dwuolefiny.

Produkty nienasycone, otrzymywane przez krakowanie materiału wyjściowego, zawierającego воск, można w całej masie poddać reakcji z mocnymi kwasami wielozasadowymi, lecz korzystniejsze jest rozfrakcjonowanie produktów nienasyconych na poszczególne frakcje i poddawanie ciekłych frakcji, zawierających związki o liczbie atomów węgla w cząsteczce wynoszącej 6 — 9, 9 — 12, i 13 — 18, działaniu mocnych kwasów wielozasadowych.

Kwasami odpowiednimi do otrzymywania kwaśnych estrów alkylowych, będących przedmiotem wynalazku niniejszego, są wielozasadowe kwasy mineralne, takie jak np. kwas siarkowy, pirosiarkowy, fosforowy, pirofosforowy i podobne. Stężenie tych kwasów, stosowanych zazwyczaj do absorpcji olefin, zmienia się w szerokich granicach w zależności od pochłoniętej olefiny lub olefin, od ich stężenia i od temperatury, w której przeprowadza się absorpcję. Przy wykonywaniu wynalazku niniejszego dobiera się takie warunki absorpcji olefin, że zachodzi jedynie proces absorpcji, a procesy tworzenia się smoły i powstawania innych niepożądanych reakcji pobocznych zostają osłabione do minimum. Otrzymana „ciecz kwaśna“ zawiera zazwyczaj wodny roztwór obojętnego i kwaśnego estru względnie tylko kwaśnego estru oraz pewną ilość wolnego kwasu mineralnego i może zawierać (względnie nie zawierać) niewielką ilość polimeru, wolnego alkoholu i małą ilość wolnych węglowodorów względnie tylko małą ilość wolnych węglowodorów.

Dzięki selektywnemu usuwaniu wolnego kwasu z produktu absorpcji olefin przed przemianą estrów alkylowych na sole estrów alkylowych osiąga się pewne korzyści pod względem samej techniki przeprowadzania procesu, jak również korzyści e-

konomiczne. To usuwanie kwasu wolnego można przeprowadzać przez ługowanie nieznaczną ilością wody, co daje możność oszczędnej regeneracji nadmiaru kwasu wolnego oraz usunięcia składników barwnych, zawartych w produkcie absorpcji, równocześnie z kwasem wolnym, jak również przez oddziaływanie odczynnikiem zasadowym lub solą metalu potasowcowego, np. solą glauberską, najlepiej po dodaniu wody lub lodu, dzięki czemu powstały dwusiarczan potasowcowy oddziela się w warstwie wodnej, którą można oddzielić od warstwy, zawierającej estry alkyłowe. Przez usuwanie wolnego kwasu chroni się sole estru alkyłowego, uzyskane jako produkty końcowe, od zanieczyszczenia w znaczniejszym stopniu solami nieorganicznymi, np. siarczanem potasowcowym.

Rozdzielaniu się obydwóch warstw według tego sposobu postępowania sprzyja dodanie nieznacznej ilości substancji o innym napięciu powierzchniowym, takiej jak eter etylowy, alkohol amyłowy i substancje podobne.

W celu usunięcia z końcowego produktu obojętnych estrów alkyłowych można stosować rozmaite sposoby, np. roztwór reakcyjny, zawierający obojętne estry alkyłowe i sole kwaśnych estrów alkyłowych, poddaje się ługowaniu za pomocą odpowiednich rozpuszczalników, jak benzenu, węglowodorów nasyconych, np. pentanu, heksanu itd., frakcji gazoliny i podobnych. Ługowanie to można przeprowadzać w obecności lub w nieobecności wolnego kwasu. Inny skuteczny sposób postępowania polega na rozpuszczaniu produktu absorpcji olefin, najkorzystniej wolnego od kwasu, w stosunkowo znacznej ilości wody, w wyniku czego tworzą się dwie warstwy. Warstwa, zawierająca obojętne estry i niektóre polimery, może być usunięta, warstwa zaś wodna, zawierająca zasadniczo jedynie kwaśne estry alkyłowe, może być

zastosowana do otrzymywania żądanej soli estru alkyłowego za pomocą jednego ze znanych sposobów. Rozdzielanie obydwóch warstw uskutecznia się w zwykły sposób przez rozcieńczanie reagującym zasadowo roztworem związku tego metalu, którego sól estru alkyłowego chce się otrzymać. W ten sposób zachodzi zarówno reakcja wymiany, jak i rozpuszczenie, przy czym dwie warstwy tworzą się z jednej, zawierającej roztwór soli estru alkyłowego. Postępując w ten sposób otrzymuje się produkt wolny od polimerów, które zbierają się w warstwie zawierającej obojętne estry alkyłowe.

Obojętne estry alkyłowe, oddzielone od produktu absorpcji olefin, przemienia się w sole estrów alkyłowych przez traktowanie środkiem zasadowym w temperaturze podwyższonej. Sposób ten daje specjalne korzyści w przypadkach, gdy bardziej pożądane jest stosowanie kwaśnych estrów alkyłowych do otrzymywania produktów takich, jak alkohole i związki podobne. Jeśli otrzymywanie innego produktu lub innych produktów z kwaśnych estrów alkyłowych nie jest konieczne, wówczas przemianę estrów obojętnych w sole estrów alkyłowych uskutecznia się bez rozdzielania obu rodzajów estrów. W ten sposób produkt absorpcji olefin, najkorzystniej po usunięciu ewentualnie obecnego nadmiaru kwasu, traktuje się roztworem zasadowo reagującego związku tego metalu, którego sól estru alkyłowego chce się otrzymać. Związku zasadowego dodaje się w takiej ilości, aby spowodować rozkład obojętnych estrów alkyłowych, i mieszaninę ogrzewa się tak długo, aż nastąpi całkowity jej rozkład. Odzyskiwanie i oczyszczanie soli estrów alkyłowych, utworzonych z obu estrów — obojętnego i kwaśnego, może być przeprowadzone za pomocą jednego z opisanych sposobów. Przy takim sposobie postępowania nie tylko usuwa się z produktu

końcowego składnik szkodliwy (estry obojętne), ale również otrzymuje się żadaną kwaśną sól estru alkylowego z lepszą wydajnością.

W poniższych przykładach opisano zastosowanie wynalazku do otrzymywania soli sodowej estrów alkylowych kwasu siarkowego, ale ten sam sposób da się zastosować również do otrzymywania innej albo innych soli innych kwaśnych estrów alkylowych. Zamiast soli sodowej tych estrów można otrzymywać i inne ich sole, jak np. sól potasową, wapniową, amonową lub też sole aminowe.

Przykład I. 12,7 kg 90%-owego kwasu siarkowego dodaje się do 20 kg frakcji benzyny krakowanej, wrzącej w temperaturze od 160° — 220°C. Tę frakcję benzyny otrzymuje się przez krakowanie w fazie parowej placków parafiny; jej liczba bromowa wynosi 94, według Mc. Ilhineya. Dodawanie kwasu przeprowadza się powoli, przy czym mieszaninę chłodzi się i miesza dokładnie w ciągu 1½ godziny w celu utrzymania temperatury w granicach od około 5° do 10°C.

Otrzymany produkt absorpcji wylewa się na 3,3 kg lodu, po czym temperatura wzrasta do 25°C. Po 15-minutowym staniu produkt ten rozdziela się na dwie warstwy, które następnie oddziela się od siebie. Dolna warstwa jest, jak stwierdzono, prawie 62%-owym roztworem kwasu siarkowego, zawierającym znaczną ilość substancji barwnych, które przedtem znajdowały się w produkcie absorpcji.

Górną warstwę zobojętnia się za pomocą około 3,14 litra 40%-owego roztworu wodorotlenku sodowego. Przez chłodzenie unika się nadmiernego wzrostu temperatury. Zawartość siarczanu dwualkylowego w produkcie obojętnym określa się za pomocą analizy i, jak stwierdzono, zużywa się na zmydlenie go 1,6 litra 40%-owego wodorotlenku sodowego. Tę właśnie ilość

zasady dodaje się i roztwór ogrzewa się do temperatury około 95°C utrzymując tę temperaturę w ciągu około 3 godzin. Następnie produkt reakcji rozcieńcza się około 20 litrami wody i ponownie ogrzewa w ciągu pewnego czasu do 95°C. Podczas tej czynności tworzą się dwie warstwy. Warstwę górną (3,12 kg), zawierającą produkty polimeryzacji, alkohole i podobne związki, oddziela się od warstwy dolnej, która jest przezroczystym roztworem alkylosiarczanów sodowych. Roztwór ten rozcieńcza się następnie wodą, przy czym nie ciemnieje on wcale, i odparowuje się go w próżni; otrzymuje się 19 kg suchego produktu.

Przykład II. Frakcję krakowanego produktu destylacji, wrzącą w temperaturze 220° — 300°C, otrzymywaną przez krakowanie placków surowej parafiny w fazie parowej w temperaturze 560°C, która zawiera głównie związki o 13 — 18 atomach węgla w cząsteczce o liczbie bromowej, wynoszącej 50,5 według Mc. Ilhineya, i która zawiera około 68% wzmiankowanych związków, miesza się energicznie w naczyniu reakcyjnym z cząsteczkową ilością 90%-owego kwasu siarkowego. Naczynie reakcyjne utrzymuje się przez chłodzenie w temperaturze 25°C; czas trwania reakcji wynosi około 1 godziny. Następnie do mieszaniny tej dodaje się około 10% wagowych wody, a temperaturę utrzymuje się na poziomie około 25°C. Mieszaninę reakcyjną wprowadza się wówczas do rozdzielacza, w którym tworzą się dwie warstwy, przy czym warstwa dolna składa się z mniej więcej 56%-owego roztworu H_2SO_4 , a warstwa górna — z kwaśnego i obojętnego siarczanu alkylowego, produktów polimeryzacji i niezmienionego materiału wyjściowego. Wymienioną warstwę górną silnie mieszając wprowadza się wraz z nadmiarem ługu do naczynia reakcyjnego, które utrzymuje się w temperaturze około 100°C. Czas trwania reakcji wynosi około

6 godzin. W naczyniu reakcyjnym zobojętnia się kwaśny ester alkylowy, jak również zmydla obojętny ester alkylowy. Należy zwracać uwagę na to, aby w naczyniu reakcyjnym nie panował odczyn zasadowy, gdyż produkt końcowy powinien mieć odczyn co najwyżej bardzo słabo zasadowy. Sól kwaśnego estru alkylowego w środowisku zasadowym jest odporna na ogrzewanie, wskutek czego nie należy obawiać się, aby się ona rozłożyła. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną miesza się z równą ilością wody i wprowadza do rozdzielacza, w którym mieszanina dzieli się na warstwę górną, nie rozpuszczającą się w wodzie i zawierającą polimery, oraz na wodny roztwór alkylosiarczanu sodowego. Rozdzielacz utrzymuje się również w temperaturze 100°C . Sól sodową siarczanu alkylowego można otrzymać jako suchy proszek stosując odpowiednie urządzenia rozpylające i suszące. Otrzymuje się sól sodową siarczanu alkylowego z wydajnością, wynoszącą, po przeliczeniu w stosunku do ilości olefin, zawartych w materiale wyjściowym, około 59% wydajności teoretycznej. Proces według wynalazku przeprowadza się w sposób ciągły.

Przykład III. 2 000 g krakowanego produktu destylacji, wrzącego w temperaturze 220°C — 300°C , otrzymywanego przez krakowanie w fazie parowej oleju mineralnego, zawierającego 50% wosku parafinowego, sulfonuje się w temperaturze 10°C za pomocą 762 g 90%-owego kwasu siarkowego. Po wylaniu masy reakcyjnej na 276 g lodu oddziela się utworzoną warstwą dolną (warstwę kwasu siarkowego), a warstwę górną rozcieńcza się następnie za pomocą 2750 cm^3 wody i 1375 cm^3 alkoholu etylowego. Świeżo oddzielone polimery, jak również warstwę górną, usuwa się. Z otrzymanego w ten sposób roztworu kwasu alkylosiarkowego, który zawiera około 72 g kwasu alkylosiarko-

wego w kilogramie, otrzymuje się sole zasady azotowej za pomocą dwóch niżej opisanych sposobów stosując organiczne zasady azotowe, otrzymane z kwaśnej smoły, wytwarzanej przy rafinowaniu produktu destylacji oleju mineralnego.

a. 225 g roztworu kwasu alkylosiarkowego miesza się z 19 g zasady azotowej; otrzymana mieszanina reakcyjna ma odczyn obojętny względem błękitu bromofenolowego. Mieszaninę tę zadaje się benzenem, który następnie odparowuje się w próżni, po czym pozostałość umieszcza się w próżni nad stężonym kwasem siarkowym. W ten sposób z kwasu alkylosiarkowego i zasady azotowej otrzymuje się 23,5 g suchej soli.

b. 275 g tego samego roztworu kwasu alkylosiarkowego miesza się z 24 g zasady azotowej tak długo, aż otrzyma się odczyn obojętny. Uzyskaną mieszaninę miesza się z dwusiarczkiem węgla, po czym dolną warstwę (dwusiarczku węgla) odparowuje się w próżni w temperaturze 40 — 50°C . Pozostałość po odparowaniu uwalnia się od resztek dwusiarczku węgla destylując w próżni nad N_2S , przy czym zawiera ona 26 g wyżej wymienionej soli.

Przeprowadzone badania wykazały, że po wylugowaniu benzenem lub dwusiarczkiem węgla roztworów wodnych, otrzymywanych według powyższych przykładów, nie było w nich śladów siarczanu alkylowego.

Sole estrów alkylowych wielozasadowych kwasów mineralnych, otrzymywane według wynalazku niniejszego, można stosować do rozmaitych celów, oddzielnie lub w mieszaninie z innymi czynnikami lub bez nich. Wyróżniają się one wyjątkową zdolnością zwilżania i emulgowania. Można je stosować do otrzymywania preparatów do nawilżania lub nasycania wyrobów tkackich, do natłuszczania skóry wyprawionej, jako środki wyrównywające do farbowa-

nia materiałów wszelkiego rodzaju, jako środki do otrzymywania barwników w stanie wielkiego rozdrobnienia w zawiesinie, do otrzymywania rozpylonych olejów, wodnych zawiesin substancji nie rozpuszczających się w wodzie, jak np. parafiny, smoły, asfaltu i materiałów podobnych. Można je poza tym stosować, jako środki pośrednie, przy otrzymywaniu innych wartościowych związków organicznych, takich jak cyjanki alkylowe, tioetery i substancje podobne. Przy reagowaniu z solami kwasów tłuszczowych dają one estry. Mogą one być również użyte do otrzymywania czystych alkoholi. W tym celu można je rozpuszczać w wodzie, przy czym po zakwaszeniu i ogrzaniu otrzymuje się alkohole.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania soli estrów alkylowych, znamieny tym, że olefiny, otrzymywane przez rozszczepianie, zwłaszcza przez rozszczepianie w fazie parowej z ewentualnym uprzednim rozszczepianiem w fazie ciekłej, materiału węglowodorowego o zawartości co najmniej 10%, najlepiej nie mniej jak 50% wosku parafinowe-

go, lub też jednej lub większej liczby frakcji takiego materiału węglowodorowego, poddaje się reakcji z mocnymi kwasami wielozasadowymi, np. stężonym kwasem siarkowym, po czym otrzymane estry alkylowe przeprowadza się za pomocą zasad w sole estrów alkylowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się substancję, zawierającą wosk parafinowy, otrzymywaną przy usuwaniu wosku z produktów destylacji nafty, najlepiej z produktów destylacji smarów, które zostały potraktowane jednym lub kilkoma rozpuszczalnikami w celu zmniejszenia ilości zawartych w nich związków aromatycznych.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się co najmniej jedno oczyszczanie materiału przed poddaniem związków nienasyconych działaniu mocnego kwasu wielozasadowego.

Naamlooze Vennootschap
De Bataafsche Petroleum
Maatschappij.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

