

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 166081 B

(21) Patentansøgning nr.: 3796/87

(51) Int.Cl.5

C 07 C 303/44

(22) Indleveringsdag: 21 jul 1987

C 07 C 7/10

// C 07 C 309/03

(41) Alm. tilgængelig: 24 jan 1988

(44) Fremlagt: 08 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 jul 1986 IT 21223/86

(71) Ansøger: *Eniricerche S.p.A.; Corso Venezia 16; Milano, IT, *Enichem Augusta S.p.A.; Via Ruggiero Settimo 55; Palermo, IT

(72) Opfinder: Lucio *Faggian; IT, Cosimo *Franco; IT

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fjernelse af paraffiner fra deres blandinger med paraffinsulfonsyrer

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

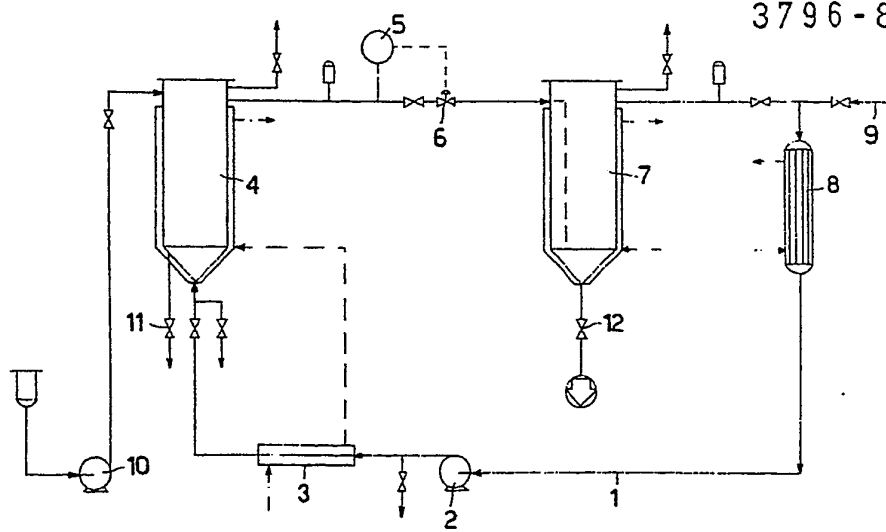
3796-87

Man fjerner ved frastrøpning overskud af CO₂ fra blandinger af C₁₂-18 n-paraffiner med paraffinsulfonsyrer med det samme antal carbonatomer, vand og svovlsyre og opnået ved sulfoxidering af disse paraffiner med SO₂ og O₂ under tilstedeværelse af vand og UV-stråling, man dekanterer blandingen til fjernelse af det meste af paraffinerne og til opnåelse af en blanding som remanens. Denne remanens afvandes indtil dannelse af et tofasesystem, eller i det mindste til blandingen bliver turbid, og man ekstraherer den afvandede blanding enten som sådan eller efter fraskillelse af en tungere fase, der består af vand og svovlsyre, med superkritisk CO₂, der fjerner n-paraffinerne til genanvendelse i sulfoxideringsprocessen.

DK 166081 B

fortsættes

3796-87



Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fjernelse af n-paraffiner fra deres blandinger med paraffinsulfonsyrer.

Man fremstiller almindeligvis paraffinsulfonsyrer med 12-18 carbonatomer ved sulfoxidering af C₁₂₋₁₈ n-paraffiner med SO₂ og O₂ under anvendelse af UV-stråling til initiering af reaktionen. Reaktionsproduktet fra sulfoxideringsreaktoren består af en blanding, der indeholder en lille andel af paraffinsulfonsyrer, vand og svovlsyre, men hovedsagelig ikke-reagerede n-paraffiner.

Det er let at skille hovedparten af n-paraffinerne fra denne blanding, men en væsentlig andel af dem bliver tilbage sammen med svovlsyren, vandet og paraffinsulfonsyrerne. Det er vigtigt at bemærke sig, at man må fjerne n-paraffinerne i så høj grad som muligt, ikke alene af økonomiske grunde, men også fordi deres tilstedeværelse i paraffinsulfonsyrer er uønsket.

I kendt teknik findes forslag til adskillelse af n-paraffiner fra resten bestående af svovlsyre, paraffinsulfonsyrer og vand, et af disse forslag ses i europæisk patentansøgning 131913, især i eksempel 1, hvorefter man behandler blandingen, der indeholder paraffinsulfonsyrer, ikke-reagerede n-paraffiner, vand og svovlsyre med isopropanol i en andel på 15% til adskillelse af blandingen i 3 separate faser, hvor den øverste i det væsentlige består af n-paraffiner, den nederste består af vand, svovlsyre og isopropanol og den mellemste indeholder paraffinsulfonsyrer, svovlsyre, vand, n-paraffiner og isopropanol. Man blander nu den mellemste fase med methylenchlorid til adskillelse i en vandig svovlsyrefase, der indeholder isopropanol og lidt methylenchlorid, og en fase der indeholder paraffinsulfonsyrer, n-paraffiner, vand, methylenchlorid og svovlsyre, denne neutraliseres med soda og indkoncentreres og opledes endelig til en temperatur på 200 °C til fradistillering af n-paraffinerne.

Denne fremgangsmåde til fjernelse af n-paraffiner er øjensynligt kompliceret og indeholder foruden diverse ekstraktionstrin mod slutningen en for-

5 dampning ved høj temperatur, hvorved man i alle tilfælde får beskadiget det opnåede produkt.

Med den kendte fremgangsmåde er det derfor ikke muligt at fremstille frie paraffinsulfonsyrer eller deres salte med svage baser, da disse er ustabile ved høje temperaturer.

10 Man har overraskende fundet, at de tidligere beskrevne ulemper ved kendt teknik, hvad angår fraskillelse af n-paraffiner, kan undgås på en meget simpel måde, når man afvander blandingen (en delvis fjernelse af tilstedeværende vand) af C₁₂₋₁₈ n-paraffiner, paraffinsulfonsyrer,

15 vand og svovlsyre og derefter ekstraherer den afvandede blanding med superkritisk CO₂, til fjernelse af alle eller i det væsentlige alle de tilbageværende n-paraffiner.

Opfindelsen tilvejebringer en fremgangsmåde til

20 fjernelse af n-paraffiner med 12-18 carbonatomer fra blandinger af disse n-paraffiner med paraffinsulfonsyrer med det samme antal carbonatomer, vand og svovlsyre, idet disse blandinger er tilvejebragt ved sulfoxidering af C₁₂₋₁₈ n-paraffinblandinger ved 25-50 °C med

25 SO₂ og O₂ under tilstedeværelse af vand og UV-stråling, hvorved man fjerner eventuelt tilstedeværende overskydende SO₂ fra reaktionsblandingen, der stammer fra syntesereaktoren for paraffinsulfonsyre, man dekanterer blandingen til fjernelse af hovedparten af paraffinerne

30 under opnåelse af en blanding som remanens, fremgangsmåden er ejendommelig ved at man afvander remanensen, indtil der dannes et tofasesystem, eller i det mindste til blandingen bliver turbid, og at man derefter ekstraherer den afvandede blanding med superkritisk

35 CO₂ til fjernelse af alle, eller i det væsentlige alle de tilbageværende n-paraffiner.

Hvad angår afvandingen af blandingen opnået som remanens må man bemærke sig, at denne må fortsætte i det mindste til blandingen bliver turbid, idet dette er et tegn på at et tofasesystem er begyndt at dannes. Man
5 kan fortsætte afvandingen, indtil 85% af det oprindeligt tilstedeværende vand i blandingen er fjernet.

Hvis man fortsætter afvandingen udover dannelsen af turbiditet, dannes der et tofasesystem, hvori den lavere tunge fase består af vand og svovlsyre. Den øvre
10 fase eller supernatanten underkastes ekstraktion med superkritisk CO₂, og man fjerner den lavere fase (vand + H₂SO₄).

Man kan udføre afvandingen på en hvilken som helst måde, som ikke vekselvirker med systemet, derfor
15 kan man kun anvende absorbtionssystemer der er meget selektive over for vand. Imidlertid består den foretrukne metode i kontrolleret fordampning ved en temperatur mindre end 100 °C, foretrukket under vakuum ved en temperatur på 50 °C eller mindre.

20 Hvad angår betingelserne, hvorunder den afvandede blanding ekstraheres med superkritisk CO₂, er de som følger:

ekstraktionstemperatur:	32 - 80 °C
25 ekstraktionstryk:	75 - 350 bar
vægtforhold mellem CO ₂ til ekstraktion og paraffinsulfonsyrer i den afvandede blanding: 1:1 - 50:1	

Blandingen af paraffinsulfonsyrer tilvejebragt
30 ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen neutraliseres derefter almindeligvis ved kendt teknik med udvalgte baser til opnåelse af paraffinsulfonater af en hvilken som helst ønsket type.

Man kan om ønsket fraskille svovlsyren, der findes i blandingen fra fremgangsmåden ifølge opfindelsen,
35 ved kendt teknik såsom blanding med passende forbindel-

ser eller en udfældning til dannelse af uopløselige salte.

Det følgende eksempel skal illustrere opfindelsen.

5

EKSEMPEL

10 Man benytter 200 g af en rå blanding (fri for SO₂ og fradekaterede paraffiner) af paraffinsulfonsyrer, opnået ved sulfoxidering af C₁₂₋₁₈ n-paraffiner og med følgende sammensætning:

	paraffinsulfonsyrer	24,74 vægt%
15	C ₁₂₋₁₈ n-paraffiner	26,46 vægt%
	vand	40,94 vægt%
	svovlsyre	7,86 vægt%

Man anbringer denne blanding i kolben på en roterende fordamper, man holder temperaturen i fordampers kolbe under 45 °C og opererer under vakuum og destillerer vand fra blandingen, indtil turbiditet kan iagttages i kolben. På dette sted er 38,5 g vand blevet bortfordampet. Man fortsatte destillationen og bortfordampede yderligere 7,5 g vand. Remanensen i flasken bestod af 2 væskefaser. Den nederste fase, der bestod af vand og svovlsyre blev fraskilt (7,7 g). Den øverste fase (146,3 g) indeholdt alle de tilførte paraffinsulfonsyrer og paraffiner og små mængder vand og svovlsyre.

30 Man anbragte 106,5 g af denne blanding i ekstraktionsbeholderen i et laboratorieekstraktionsapparat som nedenfor beskrevet, og man ekstraherede med CO₂ under superkritiske betingelser.

35 Ekstraktionstemperaturen blev holdt ved 45 °C, ekstraktionstrykket var 150 bar og gennemstrømningen af CO₂ var 1,72 kg/time. Efter to timers ekstraktion op-

hørte man med tilførsel af CO_2 , og man udtog produktet fra ekstraktionsapparatet og analyserede det.

Sammensætningen var som følger:

	paraffinsulfonsyrer	58,91 vægt%
5	C_{12-18} n-paraffiner	0,03 vægt%
	vand	28,90 vægt%
	svovlsyre	12,16 vægt%

De ekstraherede paraffiner, der havde samlet sig i separatoren, var rene, og man kunne tilbageføre dem til reaktionsbeholderen for sulfoxidering uden yderligere behandling.

Ekstraktionsapparatet, der blev benyttet i dette eksempel, vises på tegningen.

Apparatet består af en kølecyclus til kondensering af CO_2 i varmeveksleren 8. Man pumper den flydende CO_2 1 ved hjælp af en membranpumpe 2 til forvarmeren 3, og derefter til ekstraktoren 4. Man holder temperaturen af 3 og 4 konstant og ved samme værdi ved hjælp af cirkulerende vand fra et temperaturkontrolleret vandbad. Trykket i 4 holdes konstant ved den ønskede værdi ved hjælp af kontrollen 5 og kontrolventilen 6.

CO_2 , der indeholder de produkter der er ekstraherede fra den rå blanding anbragt i 4, passerer gennem 6 og forlader det superkritiske område i separatoren 7, hvor CO_2 fordamper og kondenseres i 8, hvorfra det føres til den allerede beskrevne cyclus, hvorimod det ekstraherede materiale bliver i separatoren. Eventuel nødvendig ekstra CO_2 tilføres via 9.

Separatoren 7 er forsynet med to modsat anbragte skueglas til kontrol af niveauet.

Man holder niveauet konstant ved at tilpasse temperaturen af vand, der stammer fra et andet temperaturkontrolleret vandbad. Man holder trykket konstant ved en trykanordning, der driver kølecyclus. Man kan anbringe en cylindrisk beholder med top og bund af porøst sintret stål inden i ekstraktoren 4 til modtagelse af

6

tilført råprodukt, der skal ekstraheres. I en foretrukken udførelsesform fylder man ekstraktoren med et pakmateriale af rustfrit stål holdt nede af en anordning til fjernelse af medrevne dråber.

5 Man benytter en anden pumpe 10 ved kontinuert drift til at føde råproduktet, der skal ekstraheres. I dette tilfælde fjerner man det raffinerede produkt gennem ventilen 11.

10

15

20

25

30

35

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fjernelse af n-paraffiner med 12-18 carbonatomer fra blandinger af disse n-paraffiner med paraffinsulfonsyrer med det samme antal carbonatomer, vand og svovlsyre, idet disse blandinger er tilvejebragt ved sulfoxidering af C₁₂₋₁₈ n-paraffinblandinger ved 25-50 °C med SO₂ og O₂ under tilstedeværelse af vand og UV-stråling, hvorved man fjerner eventuelt tilstedeværende overskydende SO₂ fra reaktionsblandingen, der stammer fra syntesereaktoren for paraffinsulfonsyrer, og man dekanterer blandingen til fjernelse af hovedparten af paraffinerne under opnåelse af en blanding som remanens, k e n d e t e g n e t ved, at man afvander remanensen, indtil der dannes et tofasesystem, eller i det mindste til blandingen bliver turbid, og at man derefter ekstraherer den afvandede blanding med superkritisk CO₂ til fjernelse af alle, eller i det væsentlige alle de tilbageværende n-paraffiner.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man udfører afvandingen ved kontrolleret fordampning ved en temperatur under 100 °C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at man udfører afvandingen under vakuum ved en temperatur på 50 °C, eller under hydrogen.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man udfører ekstraktionen med superkritisk CO₂ ved en temperatur på 32-80 °C, et tryk på 75-350 bar og et vægtforhold mellem CO₂ og paraffinsulfonsyrer i den afvandede blanding på 1:1-50:1.

