



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253338

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 143/38

(22) Přihlášeno 19 05 86

(21) PV 3618-86

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 16 05 88

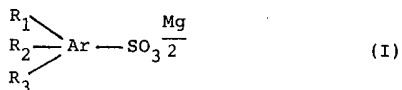
(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE

(54) Způsob výroby vodných roztoků hydrotropních činidel z hořečnatých solí sulfonovaných alkylaromátů

Na suché nebo hydratované hořečnaté soli
obecného vzorce I



kde R_1 značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, R_2 a R_3 značí vodík nebo alkyly s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž R_1 , R_2 a R_3 mohou být stejné nebo rozdílné, popřípadě R_1 a R_2 spolu tvoří anelovaný nenasycený nebo nasycený 5- až 6-členný uhlíkatý kruh a Ar značí zbytek benzenu nebo naftalenu, působí při teplotě 10 °C až teplotě varu reakční směsi alkalickými činidly nebo solemi odvozenými od alkalických kovů nebo žíravých zemin nebo čpavku, s výhodou hydroxidy, uhličitany, hydrogenuhlčitany, fosforečnany, hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany nebo solemi se dvěma či třemi rozdílnými kationty v molekule, v přítomnosti vody, popřípadě minerální kyseliny, načež se vysrážené hořečnaté anorganické sloučeniny mechanicky oddělí od žádaného vodného roztoku hydrotropních činidel, v němž se popřípadě upraví pH na hodnotu v rozmezí 7 až 15.

Vynález se týká způsobu výroby vodných roztoků hydrotropních činidel z hořečnatých solí sulfonovaných alkylaromátů a jeho podstatou je řízená konverze hořečnatých solí s přímým získáním roztoků hydrotropních činidel v technicky účinné koncentraci.

Hydrotropní efekt je vyvoláván řadou sloučenin, z nichž nejznámější jsou alkalické soli sulfonových kyselin, odvozených do toluenu, xylenů, kumenu, pseudokumenu a dalších alkylaromátů. Uplatnění doznaly především poměrně dostupné, relativně levné a účinné xylensulfonany sodné. Vodné roztoky hydrotropních činidel ovlivňují rozpustnost sloučenin jinak nerozpustných nebo jen omezeně rozpustných ve vodě, jak naznačuje souhrn dat v následující tabulce.

Rozpustnost sloučeniny⁺

Sloučenina	g/100 ml vody	g/100 ml 40% roztoku xylensulfonanu sodného ve vodě
acetylaceton	20,6	400
amylalkohol	3,4	400
anilin	3,8	400
n-butylalkohol	9,1	400
o-, m-, p-kresoly	2,2	400
cyklohexanol	3,4	400
furfural	7,9	400
-fenyletylalkohol	2,4	400
benzaldehyd	0,40	24,2
o-anisidin	1,28	28,0
dietylketon	5,5	25,4
etylacetát	8,8	42,6
metylbenzoát	0,14	10,8
nitroetan	2,5	13,2
propionitril	14,8	66,1

⁺ Booth H. S., Everson H. E.: Eng. Chem. 40, 1491-93 (1948).

Přes poměrně značnou atraktivnost procesů, v nichž by se v průmyslovém měřítku mohlo prosadit využití hydrotropních činidel (například při extrakcích, elektrolytických pochodech, při urychlování syntéz prováděných ve vodném prostředí apod.) neodpovídá dosavadní rozsah velkovýrobní aplikace nabízeným možnostem. Jednou z příčin jsou neuspokojivé látkové (a tím i ekonomické) bilance při výrobě hydrotropních činidel.

Podle tohoto vynálezu lze vyrábět vodné roztoky hydrotropních činidel z hořečnatých solí sulfonovaných alkylaromátů tak, že se na suché nebo hydratované hořečnaté soli obecného vzorce I



kde R_1 značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, R_2 a R_3 značí vodík nebo alkyly s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž R_1 , R_2 a R_3 mohou být stejné nebo různé, popřípadě R_1 a R_2 spolu tvoří anelovaný nasycený nebo nenasycený 5- až 6členný uhlíkatý kruh a Ar značí zbytek benzenu nebo naftalenu, působí při teplotě 10 °C až teplotě varu reakční směsi alkalickými činidly nebo solemi odvozenými od alkalických kovů nebo žíravých zemin nebo čpavku, s výhodou hydroxidy, uhličitany, hydrogenuhličitany, fosforečnany, hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany nebo solemi se dvěma či třemi rozdílnými kationty v molekule v přítomnosti vody, popřípadě minerální kyseliny, načež se vysrážené hořečnaté anorganické sloučeniny mechanicky oddělí od žádaného vodného roztoku hydrotropních činidel, v němž se popřípadě upraví pH na hodnotu v rozmezí 7 ± 5.

Potřebné hořečnaté soli sulfonovaných alkylaromátů jsou snadno a ve vysokém výtěžku dostupné výrobními postupy popsány v čs. AO 172 469 a AO 174 962.

Způsob výroby vodných roztoků hydrotropních činidel podle tohoto vynálezu lze uplatnit při zpracování hořečnaté soli jakéhokoliv sulfonovaného alkylaromátu, vykazujícího hydrotropní efekt. Použité hořečnaté sulfonany mohou být bezvodé nebo hydratované s výhodou ve formě vodných past, tak jak se získávají při izolacích po sulfonaci alkylaromátů (viz uvedená AO).

S výhodou lze vyrábět vodné roztoky směsných hydrotropních činidel, obsahujících dvě nebo více konstitučně odlišných sloučenin, buď izomerů nebo homologů nebo konstitučně výrazněji odlišných sulfonátů, tak například z toluenu lze snadno získat účinnou směs o- a p-toluensulfonátů, z technické směsi xylenů se získá mnohasložkový systém hydrotropních činidel, sestávající z 1,2-dimetylbenzen-3-sulfo-, 1,3-dimetylbenzen-4-sulfo-, 1,4-dimetylbenzen-2-sulfonátů popřípadě i patrných množství 1,2-dimetylbenzen-4-sulfo- a 1,3-dimetylbenzen-5-sulfonátů.

K přípravě hydrotropních činidel lze použít hořečnaté soli získané přímo z příslušných frakcí po destilaci ropy nebo kamenouhelných dehtů, nebo získané z homogenizátu několika frakcí, například technických xylenů a solventní nafty II (s obsahem indanu). S výhodou lze zpracovávat i hořečnaté soli sulfokyselin, připravené z odpadů po zpracování alkylaromatických uhlovodíků, jako například vinyl-, divinyl-, popřípadě polyvinylbenzenů, di-, tri- a polyisopropylbenzenů apod.

Ke konverzi hořečnatých solí sulfonovaných alkylaromátů lze použít činidel, odvozených od alkalických kovů, žíravých zemin a čpavku jako například hydroxidy, uhličitany, hydrogenuhličitany, fosforečnany, hydrogen- či dihydrogenfosforečnany, ale vhodné jsou i anorganické soli s různými kationty v molekule jako například fosforečnan sodnodvojamonný nebo dvojsodnodvojamonný, fosforečnan vápenatodvojamonný či draselnodvojamonný apod. Při konverzi lze použít jednak pevná činidla, nebo jejich vodné roztoky či suspenze.

Konverze se provádí ve vodném prostředí, s výhodou při zvýšené teplotě, případně až za varu reakční směsi. Je výhodné použít vodu v takovém množství, které poskytuje reakční směsi s obsahem hydrotropních činidel v technicky účinné koncentraci: potom stačí odfiltrovat vyloučené pevné hořečnaté sloučeniny a filtráty přímo použít jako hydrotropní činidlo v technologických procesech. Někdy je výhodné provádět konverzi za přítomnosti minerální kyseliny např. chlorovodíkové, sírové, fosforečné apod., případně v prostředí jejich směsi. Konverzi urychluje zvýšení teploty a účinné míchání reakční směsi, přičemž optimální volba podmínek může příznivě ovlivnit i fyzikální stavy systému (např. krystalickou formu vyloučeného podílu, ovlivňující rychlost mechanické separace). Způsob podle tohoto vynálezu lze provádět i nepřetržitým postupem, s výhodou v trubkových či žlabových reaktorech, na něž je napojeno kontinuální separační zařízení, např. odstředivka nebo rotační filtr apod. známá zařízení.

U získaných vodných roztoků hydrotropních činidel lze pH před jejich technologickým použitím upravit na žádanou hodnotu některým ze známých způsobů.

Ekonomii nového způsobu výroby lze zlepšit tím, že se oddělené anorganické hořečnaté soli, zadržující určité množství relativně koncentrovaného roztoku hydrotropního činidla, promyjí vodou a promývací vody se nasadí do příští výrobní operace na místo alikvotu přidávané vody.

Hlavní předností opatření, chráněných tímto vynálezem, je výrazné zlepšení ekonomie výroby hydrotropních činidel; při globálním hodnocení přípravy počínaje sulfonací alkylaromátů přes izolaci hořečnatých solí sulfokyselin, včetně konverze hořečnatých solí, je výsledný účinek neporovnatelně vyšší v porovnání s dosavadním stavem, kde se reakční směs po sulfonaci alkylaromátu zbavovala zbytkové kyseliny sírové srážením ve formě síranu vápenatého či barnatého, značná množství síranů se po filtraci intenzivně promývala vodou, načež se filtráty značně zředěné promývacími vodami, konvertovaly na sodné soli a po další filtraci se odpařovaly v odparkách do sucha.

Nový způsob eliminuje dosavadní neúnosné náklady na energie odparek a na místě produkce balastních síranů poskytuje poměrně čistou kyselinu sírovou, použitelnou např. při výrobě minerálních hnojiv (síranu amonného) nebo v chemických provozovnách jako náhradu zředěné kyseliny (k vykyselování, jako elektrolyt apod.). Celý proces výroby hydrotropních činidel lze tak převést na bezodpadovou technologii, anorganické hořečnaté soli, oddělené z reakčních směsí po konverzi sulfonátů hořečnatých, lze totiž použít (jako recykl) k izolaci sulfokyselin podle AO 172 469 a AO 174 962.

P ř í k l a d 1

263,2 g 75,0% vodné pasty hořečnaté soli 1,3-dimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny se suspenduje v 255,5 g vody, načež se za míchání přidá po částech celkem 40,6 g 98,5% hydroxidu sodného. Potom se reakční směs za míchání zahřeje během 30 minut na 80 °C a za horka se odfiltruje pevný podíl. Získaný filtrát hmotnosti 501,0 g tvořený cca 40% roztokem 1,3-dimetylbenzen-4-sulfonanu sodného, lze přímo použít jako hydrotropní činidlo.

Pevný podíl se promyje horkou vodou a získané promývací vody lze použít jako recykl, v následující operaci.

Na místě hydroxidu sodného lze použít ekvivalent hydroxidu draselného nebo čpavku či jeho vodných roztoků, přičemž se získají roztoky hydrotropních činidel ve formě draselných nebo amonných solí.

P ř í k l a d 2

295 g 71,0% vodné pasty hořečnaté soli inden-5-sulfonové kyseliny se smísí s 200 g vody, načež se za míchání přidá po částech 163,6 g 25% vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se za míchání zahřeje na 98 °C a za horka se odstředí pevný podíl. Získá se 610 g filtrátu, který je tvořen 35% vodným roztokem indan-5-sulfonanu sodného a může se přímo použít jako hydrotropní činidlo.

P ř í k l a d 3

217 g 91% směsi krystalických hořečnatých soli isomerních xylensulfonových kyselin (získaných z reakční směsi po sulfonaci technické směsi xylenů) se suspenduje v 293 g vody, ke směsi se za míchání přidá po částech celkem 40,6 g 98,5% hydroxidu sodného, směs se zahřeje k varu a za horka zfiltruje. Získá se 505 g filtrátu, který reprezentuje 40% vodný roztok hydrotropního činidla, jehož účinnou složkou je směs xylensulfonátů sodných.

P ř í k l a d 4

131,6 g 75,0% vodné pasty hořečnaté soli 1,3-dimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny a 147,5 g 71% vodné pasty hořečnaté soli inde-5-sulfonové kyseliny se rozmíchá s 260 g vody, za míchání se zahřeje na 95 °C, načež se po částech přidá 40,6 g 98,5% hydroxidu sodného. Potom se 20 minut míchá při 95 °C a za horka zfiltruje. Získá se cca 38% roztok 1,3-dimetylbenzen-4-sulfonanu sodného a indan-5-sulfonanu sodného (molový poměr 1:1), který lze přímo použít jako směsné hydrotropní činidlo.

P ř í k l a d 5

100 g vodné pasty 68,15% hořečnaté soli 1,3-dimetylbenzen-4-sulfonové kyseliny, obsahující 5,6 % kyseliny sírové, se smísí se 100 g vody a směs se za míchání zahřeje na 75 °C, čirý roztok se zneutralizuje přidávkou 9,0 g 25% vodného čpavku, načež se k horkému roztoku přidá 39,7 g krystalického dihydrogenfosforečnanu amonného. Přídávkou dalších 23,5 g 25% vodného čpavku se vysráží hrubě krystalický fosforečnan hořečnat-amonný (konečné pH je 8). Pevný, krystalický podíl se odfiltruje (filtrace velmi rychlá a jako filtrát se získá cca 34% vodný

roztok 1,3-dimetylbenze-4-sulfonanu amonného, který se může přímo použít jako hydrotropní činidlo.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby vodných roztoků hydrotropních činidel z hořečnatých solí sulfonovaných alkylaromátů vyznačený tím, že se na suché nebo hydratované hořečnaté soli obecného vzorce I



kde R_1 značí alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, R_2 a R_3 značí vodík nebo alkyly s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž R_1 , R_2 a R_3 mohou být stejné nebo rozdílné, popřípadě R_1 a R_2 spolu tvoří anelovaný nenasycený nebo nasycený 5- až 6členný uhlíkatý kruh a Ar značí zbytek benzenu nebo naphthalenu, působí při teplotě 10 °C až teplotě bodu varu reakční směsi alkalickými činidly nebo solemi odvozenými od alkalických kovů nebo žíravých zemin nebo čpavku, s výhodou hydroxidy, uhličitany, hydrogenuhličitany, fosforečnany, hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany nebo solemi se dvěma či třemi rozdílnými kationty v molekule, v přítomnosti vody, popřípadě minerální kyseliny, načež se vysrážené hořečnaté anorganické sloučeniny mechanicky oddělí od žádaného vodného roztoku hydrotropních činidel, v němž se popřípadě upraví pH na hodnotu v rozmezí 7 ± 5.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se působí na směs dvou nebo více sloučenin obecného vzorce I.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že množství vody celkem vnášené do reagujícího systému vytváří nakonec technicky účinnou koncentraci hydrotropních činidel.