

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 853

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,23/01

Zgłoszono: 15.07.1967 (P. 121738)

Pierwszeństwo: 21.07.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 143/02

Zgłoszenie ogłoszono: 31.10.1972

Opis patentowy opublikowano: 18.03.1974

Twórca wynalazku: Sigurd Rösinger

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

Sposób wytwarzania alifatycznych kwasów sulfonowych o prostym łańcuchu metodą ciągłą

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alifatycznych kwasów sulfonowych o prostym łańcuchu o 10—30 atomach węgla, przez poddawanie reakcji metodą ciągłą odpowiednich węglowodorów z dwutlenkiem siarki i tlenem pod działaniem wysokoenergetycznych promieni i następną ekstrakcją mieszaniny reakcyjnej.

Z patentu NRF nr 735 095 znany jest sposób wytwarzania kwasów sulfonowych z węglowodorów parafinowych przez naświetlanie mieszaniny węglowodorów z dwutlenkiem siarki i tlenem promieniami fotoaktywnymi. Z patentu NRF nr 903 815 znany jest sposób wytwarzania alifatycznych kwasów sulfonowych z węglowodorów parafinowych przez wprowadzenie dwutlenku siarki i tlenu pod działaniem ozonu.

Według patentu NRF nr 887 503 również nadlenki organiczne mogą inicjować tę reakcję.

Z patentu NRF nr 1 139 116 znany jest również sposób wytwarzania alifatycznych i cykloalifatycznych kwasów sulfonowych przez jednoczesną reakcję nasyconych nierozgałęzionych węglowodorów alifatycznych o 10—30 atomach węgla lub węglowodorów cykloalifatycznych z dwutlenkiem siarki i tlenem pod działaniem promieni gamma. Z patentu NRF nr 1 206 890 wiadomo także, że reakcja przebiega również przy naświetlaniu przerywanym. Proponowano również np. według belgijskiego patentu nr 676 007, jedynie inicjowanie reakcji przez działanie promieniami wysokoener-

2

getycznymi i prowadzenie jej następnie bez doprowadzania energii.

We wszystkich tego rodzaju sposobach otrzymuje się kwasy sulfonowe o zmiennych zawartościach kwasów sulfonowych. W szczególności przy zastosowaniu promieniowania gamma, zawartość kwasów dwusulfonowych jest na ogół tak duża, że właściwości piorące wytworzonych z nich sulfonianów sodowych są przez to ograniczone.

Obecnie znaleziono sposób wytwarzania alifatycznych kwasów sulfonowych o prostym łańcuchu o 10—30 atomach węgla przez poddawanie reakcji metodą ciągłą odpowiednich węglowodorów z dwutlenkiem siarki i tlenem pod działaniem wysokoenergetycznych promieni i następną ekstrakcją mieszaniny reakcyjnej, polegający na tym, że mieszaninę tych trzech substancji wyjściowych poddaje się w reaktorze działaniu wysokoenergetycznych promieni, mieszaninę reakcyjną przeprowadza się następnie do naczynia ekstrakcyjnego, gdzie przez ekstrakcję metodą ciągłą za pomocą stale odtwarzającej się mieszaniny, składającej się z 20—40% kwasów sulfonowych, 25—45% alifatycznych węglowodorów o prostym łańcuchu, 4—8% kwasu siarkowego i 10—30% wody, którą uzupełnia się w sposób ciągły, przeprowadza się rozdzielanie na mieszaninę o wyżej wymienionym składzie i na znajdujące się w górnej warstwie, nieprzereagowane i niezawierające wody węglowodory, które odbierane są w

górną część naczynia ekstrakcyjnego i doprowadzane ponownie do reaktora, podczas gdy mieszaninę o wyżej wymienionym składzie odbiera się w dolnej części naczynia ekstrakcyjnego i przerabia dalej w znany sposób.

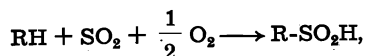
Wypływającą z dolnej części naczynia ekstrakcyjnego mieszaninę o wyżej wymienionym składzie można ze szczególną korzyścią uwolnić w oddzielaczu przez ogrzewanie od zawartego w niej kwasu siarkowego i następnie w znany sposób przerobić dalej kwas na kwas sulfonowy lub jego sole.

Jako promieniowanie wysokoenergetyczne stosuje się promieniowanie gamma lub beta o mocy dawki 10^4 — 10^7 rad/h. Odpowiednie promieniowanie gamma można uzyskać np. ze źródeł kobaltu Co^{60} o 50 1 000 000 Ci lub ze źródeł cezu Cs^{137} .

Można również zastosować promieniowanie beta z radionuklidów, np. strontu Sr^{90} . Ponadto możliwe jest zastosowanie promieniowania zużytych elementów paliwowych z reaktorów jądrowych lub promieniowania samego reaktora jądrowego. Można także użyć do inicjowania reakcji promieni rentgenowskich lub wysokoenergetycznych elektronów z akceleratorów.

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

Mieszaninę dwutlenku siarki i tlenu stosuje się korzystnie w dużym nadmiarze, przy czym objętość przepuszczanej na godzinę mieszaniny gazowej może osiągnąć 10—1500-krotną objętość użytych węglowodorów. Korzystnie stosuje się 100—1000-krotną objętość. Stosunek dwutlenku siarki do tlenu, zgodnie z równaniem reakcji



musi wynosić co najmniej 2:1. Korzystnie stosuje się mieszaniny gazowe o większej zawartości dwutlenku siarki w stosunku od 3:1 do 20:1. Szczególnie korzystne wyniki osiąga się stosując mieszaniny od 8:1 do 14:1. Mieszaninę gazową wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w postaci silnie rozdrobnionej, np. za pomocą bełkotki pierścieniowej.

Sposób według wynalazku można prowadzić korzystnie według schematu przedstawionego na załączonym rysunku. Alifatyczne węglowodory o prostym łańcuchu o 10—30 atomach węgla wprowadza się przy tym do reaktora 1 przewodem 2. Gazowe składniki reakcji wdmuchuje się do reaktora 1 przewodem 3 dla dwutlenku siarki i przewodem 4 dla tlenu poprzez bełkotkę pierścieniową. Przy długości czasu przebywania składników reakcji w reaktorze 10—200 minut, korzystnie 20—120 minut, ulega do 5% zastoso-
wanego węglowodoru przereagowaniu na kwas sulfonowy.

Ciekłą mieszaninę reakcyjną, zawierającą głównie nieprzereagowane węglowodory obok utworzonych kwasów sulfonowych i kwasu siarkowego, przeprowadza się następnie poprzez pompę 5 do naczynia ekstrakcyjnego 6, podczas gdy miesza-

ninę gazową składającą się z niezużytego dwutlenku siarki i tlenu, po uzupełnieniu zużytych składników, prowadzi się za pomocą pompy 8 w obiegu przez reaktor.

W naczyniu ekstrakcyjnym mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się za pomocą stale odtwarzającej się mieszaniny składającej się z 20—40% kwasów sulfonowych, 25—45% alifatycznych węglowodorów o prostym łańcuchu, 4—8% kwasu siarkowego i 10—30% wody. Kwasy sulfonowe i kwas siarkowy z mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się przy tym do jednorodnej mieszaniny o wyżej wymienionym składzie, podczas gdy nieprzereagowane węglowodory oddziela się jako fazę lżejszą. Jednorodną mieszaninę w celu utrzymania jej wyżej wymienionego składu dopełnia się stale wodą przez przewód 7.

Oddzieloną lżejszą fazę nieprzereagowanych i odwodnionych węglowodorów odprowadza się w górnej części naczynia ekstrakcyjnego i wprowadza ponownie do reaktora, podczas gdy mieszaninę o wyżej wymienionym składzie odciąga się w sposób ciągły w dolnej części naczynia ekstrakcyjnego 10 w rozdzielaczu 11 w podwyższonej temperaturze, korzystnie 80—100°C, w znanym stopniu uwalnia się od kwasu siarkowego, który odpływa przewodem 12. Otrzymaną mieszaninę, składającą się głównie z kwasów sulfonowych i węglowodorów alifatycznych, doprowadza się przewodem 13 do dalszego przerobu na kwasy sulfonowe lub ich sole, np. sodowe, wapniowe i amonowe.

Za pomocą sposobu według wynalazku można wytwarzać kwasy sulfonowe w sposób ciągły szczególnie ekonomicznie. Zaskakujące jest to, że w produktach procesu zawartość kwasów dwusulfonowych jest tak mała, że ich działanie piorące nie ulega pogorszeniu. Poza tym akurat w granicach stosowanych według wynalazku stężeń możliwe jest w szczególności korzystny sposób następane oddzielenie z ekstraktu kwasu siarkowego i wody tak, że np. odpada konieczność specjalnego oddzielania, np. przez destylację.

Przykład. W reaktorze o pojemności 50 l wprowadza się do 40 l węglowodoru alifatycznego o prostym łańcuchu o 10—20 atomach węgla, mieszaninę dwutlenku siarki i tlenu w stosunku 12:1, z szybkością 6 m³ na godzinę za pomocą bełkotki pierścieniowej. W środku reaktora znajduje się źródło Co^{60} , które napromieniowuje mieszaninę reakcyjną dawką mocy $2 \cdot 10^5$ rad/h. Ciśnienie gazu w reaktorze wynosi 0,2 atn, temperatura 20°C. Mieszaninę reakcyjną przepompowuje się w sposób ciągły poprzez pompę 5, reaktor 6 i przewód 9 z szybkością 30 l/h, przy czym po kilku godzinach reakcji ulega ona zmętnieniu. Po upływie 6—8 godzin układ osiąga stan stacjonarny, przy którym w dolnej części naczynia ekstrakcyjnego 10 odciąga się na godzinę 3 l mieszaniny, zawierającej 36% kwasów sulfonowych. Te kwasy sulfonowe składają się z kwasów jednosulfonowych w ilości do 81% i z kwasów dwusulfonowych w ilości do 19%. Mieszaninę tę ogrzewa się w oddzielaczu 11 w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 90°C, przy czym oddziela się 7% objętość-

ciowych bezbarwnego, 45%-go wodnego roztworu kwasu siarkowego. Otrzymuje się 1,1 kg kwasu sulfonowego na godzinę.

Ten sam wynik uzyskuje się, jeśli jako substancję wyjściową zastosuje się mieszaninę węglowodorów o 10—30 atomach węgla.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alifatycznych kwasów sulfonowych o prostym łańcuchu metodą ciągłą, przez poddawanie reakcji węglowodorów o 10—30 atomach węgla z dwutlenkiem siarki i tlenem pod działaniem wysokoenergetycznych promieni i następną ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej, **znamienny tym**, że mieszaninę tych trzech substancji wyjściowych poddaje się w reaktorze działaniu wysokoenergetycznych promieni, 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 prostym łańcuchu, 4—8% kwasu siarkowego i 10—30% wody, którą uzupełnia się w sposób ciągły, przeprowadza

się rozdzielenie na mieszaninę o wyżej wymienionym składzie i na górną warstwę nieprzereagowanych i bezwodnych węglowodorów, które odprowadza się w górnej części naczynia ekstrakcyjnego i ponownie wprowadza do reaktora, podczas gdy mieszaninę o wyżej wymienionym składzie odprowadza się w dolnej części naczynia ekstrakcyjnego i przerabia dalej w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odprowadzoną w dolnej części naczynia ekstrakcyjnego mieszaninę o wyżej wymienionym składzie wprowadza się do oddzielacza, gdzie uwalnia się ją przez ogrzanie od kwasu siarkowego, po czym w znany sposób przerabia na kwasy sulfonowe lub ich sole.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosi 0—80°C, korzystnie 10—40°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że objętość przeprowadzanych na godzinę przez mieszaninę reakcyjną ilości gazów wynosi 10—1500 krotność objętości cieczy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gaz reakcyjny zawiera dwutlenek siarki i tlen w stosunku od 3:1—20:1, korzystnie od 8:1—14:1.

