

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196810

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12.10.77
(21) (PV 6610 - 77)

(51) Int. Cl.³

C 11 G 1/29

(40) Zveřejněno 31.07.79
(45) Vydáno 31.03.82

(75)
Autor vynálezu

M o r á k Milan ing.,
A u d i o v á Karla ing.,
P e d á l Miloslav, Ústí nad Labem a
Š i m e k Stanislav, Velvěty

(54)

ZPŮSOB PŘÍPRAVY ALKENYLPOLYGLIKOLETHERSULFÁTŮ
A JEJICH SMĚSÍ S ALKYL POLYGLYKOLETHERSULFÁTY

Vynález se týká způsobu přípravy alkenylpolyglykolethersulfátů a jejich směsí s alkylpolyglykolethersulfáty.

Alkenylpolyglykolethery se připravují z vyšších, nenasycených mastných alkoholů adicí oxiranu. Vzniká tak směs, v níž jsou zastoupeny adukty s různým počtem glykoletherových skupin. Sulfatace těchto alkenylpolyglykoletherů vede k odpovídajícím sulfátům se sulfátovou skupinou na hydroxylové skupině polyglykoletherového řetězce. Alkenylpolyglykolethersulfáty jsou dobře známé a popsané tenzidy. Z nich jsou prakticky významné produkty na bázi oleylalkoholu (9-oktadecen-1-olu), případně na bázi technických směsí mastných alkoholů, které oleylalkohol obsahují. Je známo, že nejvýhodnější vlastnosti, zejména prací účinnosti, mají oleylpolyglykolethersulfáty se středním počtem dvou glykoletherových skupin.

Sulfatace oleylpolyglykoletheru byla popsána působením různých činidel. Při sulfataci kyselinou sírovou dochází ke značné ztrátě na dvojných vazbách, takže v konečné sodné soli sulfátu po překrystalování zůstává pouze 25 % zachovaných dvojných vazeb. Po sulfataci chlorsulfonovou kyselinou tetrachlormethanu zůstalo v překrystalované sodné soli zachováno 27 až 71 % dvojných vazeb. Nejvyšší stupeň zachování dvojných vazeb byl dosažen při sulfataci komplexní sloučeninou kysličníku sírového s dioxanem v tetrachlormethanu. Po převedení na sodnou sůl a po jejím překrystalování bylo nalezeno 90 až

98 % zachovaných dvojných vazeb. Tyto postupy vedou tedy k velkým ztrátám na dvojných vazbách, a k získání kvalitních produktů je nutné čištění krystalizací. Kromě toho jsou tyto postupy značně komplikované, protože z produktů je nutno oddělit a regenerovat použitá rozpouštědla. Proto nejsou uvedené postupy technicky významné.

Dále je známo, že sulfataci alkenylpolyglykoetherů s vyšším počtem glykoetherových skupin než 4, lze uskutečnit nyní technicky nejrozšířenějším a ekonomicky nejvýhodnějším postupem, a to působením plynného kysličníku sírového zředěného vzduchem. Po vlastní sulfataci následuje neutralizace roztokem hydroxidu sodného při teplotách kolem 50 °C. Pro alkenylpolyglykoethery s nižším počtem glykoetherových skupin nelze však tento postup uplatnit, protože produkty sulfatace po běžné neutralizaci dávají výrobek, jehož hodnota pH časem silně klesá, takže dochází až k hydrolýze sulfátových skupin za vzniku výchozího alkenylpolyglykoetheru a kyseliny sírové.

Nyní byl nalezen nový způsob výroby alkenylpolyglykoethersulfátů a jejich směsí s alkylpolyglykoethersulfáty sulfatací alkenylpolyglykoetherů s jednou až čtyřmi glykoetherovými skupinami v molekule, případně jejich směsí s alkylpolyglykoethery, přičemž alkenyl, případně alkyl, má 10 až 22 atomů uhlíku a obsah alkenylpolyglykoetheru ve směsi je nejméně 5 % hmotnostních, působením kysličníku sírového zředěného vzduchem nebo jiným inertním plynem na koncentraci 1,5 až 15 % molárních kysličníku sírového, při teplotách 25 až 80 °C a následným převedením na sodné soli, který spočívá v tom, že se produkty sulfatace obsahující n_1 molů volné kyseliny sírové a n_2 molů kyseliny sírové vázané v organických sulfátech působí vodným roztokem hydroxidu sodného v molárním množství nejméně $2n_1 + n_2$ při teplotách 65 až 130 °C. Způsob podle vynálezu je založen na zjištění, že při sulfataci alkenylpolyglykoetherů kysličníkem sírovým dochází k částečné přeměně primárně vzniklých hydrogensulfátových skupin adicí na dvojnou vazbu a vznikají tak adukty obsahující diestery kyseliny sírové. V takto vzniklých diesterových skupinách je jedna vazba C-O vytvářena primárním uhlíkem a druhá vazba C-O, která vznikla uvedenou adicí na dvojnou vazbu, sekundárním uhlíkem. Bylo zjištěno, že tyto adukty se hydrolyzují ve vodném alkalickém prostředí převážně eliminačním mechanismem na sekundárním uhlíku za regenerace dvojně vazby, a vznikají tak sodné soli odpovídajících hydrogensulfátů. Z tohoto chemismu plyne potom dávkování NaOH, které se řídí potřebou na hydrolýzu i na neutralizaci.

Jako suroviny pro nový způsob výroby je možno použít samotné alkenylpolyglykoethery s počtem atomů uhlíku v alkenylu 10 až 22 a s počtem glykoetherových skupin od jedné do čtyř. Významné je použití technicky nepřístupnějšího oleylpolyglykoetheru, respektive technických směsí, které v převážné míře oleypolyglykoether obsahují. Kromě toho přicházejí v úvahu směsi alkenylpolyglykoetherů s alkylpolyglykoethery, které jsou také technickými produkty a připravují se adicí oxiranu na směsi nenasycených a nasycených mastných alkoholů, jako je např. alkohol získávaný z loje, který obsahuje

20 až 45 % oleylalkoholu vedle hexadecylalkoholu a oktadecylalkoholu a jiných, převážně nasycených alkoholů. Pro získání výhodných aplikačních vlastností produktů může být výhodné připravovat přesně definované směsi mísením alkenylpolyglykoetherů s alkylpolyglykoethery. Pro takové směsi má nový způsob výroby význam při obsahu od 5 % hmotnostních alkenylpolyglykoetherů.

Samotná sulfatace se provádí známými diskontinuálními nebo kontinuálními postupy, při nichž reagují kapalné organické suroviny s plynným SO_3 , zředěným vzduchem nebo jiným vhodným inertním plynem. Při smísení produktu sulfonace s vodným roztokem hydroxidu sodného, zneutralizují se okamžitě přítomné volné hydrogensulfáty a volná kyselina sírová. Diestery kyseliny sírové potřebují k úplné a selektivní hydrolýze určitou reakční dobu a vyšší teplotu, a to 65 až 130 °C. Nejvýhodnější jsou teploty mezi 80 až 120 °C, kdy potřebné reakční doby se pohybují kolem desítek minut. Množství roztoku hydroxidu sodného se bere nejméně takové, aby z přítomné volné kyseliny sírové vznikl neutrální síran sodný, tedy 2 moly na 1 mol kyseliny. Na kyselinu sírovou vázanou v organických sulfátech se bere nejméně ekvimolární množství hydroxidu. Minimální molární množství hydroxidu je celkem $2n_1 + n_2$, kde n_1 je počet molů volné kyseliny sírové a n_2 je počet molů kyseliny sírové vázané v organických sulfátech.

Podíl volné kyseliny sírové v produktech sulfatace kysličníkem sírovým bývá při správném vedení procesu oproti vázané kyselině sírové téměř zanedbatelný a molární poměr vázané ku volné kyselině sírové se pohybuje mezi 20 až 200.

Použití definovaného minimálního molárního množství hydroxidu sodného pro neutralizaci a hydrolýzu má výhodu v tom, že se veškerý hydroxid spotřebuje a konečná úprava pH produktu není nutná. V praxi však bývá obtížné zcela přesně dávkovat potřebné množství roztoku hydroxidu, takže může být výhodnější brát hydroxid v přebytku a tento přebytek po hydrolýze podle potřeby zneutralizovat kyselinou, nejlépe tak, aby bylo dosaženo určité hodnoty pH produktu.

V takových případech je nejvýhodnější brát hydroxid sodný v přebytku $1,05 \times (2n_1 + n_2)$ až $1,2 \times (2n_1 + n_2)$. Při výrobě směsí tenzidů, kdy po hydrolýze se přebytek alkalického hydroxidu neutralizuje kyselým produktem sulfonace nebo sulfatace jiné suroviny pro tenzidy, například alkylbenzensulfonovou kyselinou, uplatní se ještě vyšší přebytky hydroxidu, které mohou být několikanásobkem minimálního množství.

Mísení produktu sulfatace s roztokem hydroxidu, kdy dojde k neutralizaci volných kyselých skupin a hydrolýzu je možno provádět v jednom stupni, výhodnější však bývá, zejména při kontinuálním uspořádání, oddělit stupeň neutralizace a mísení od stupně hydrolýzy. Teplota v prvním stupni může být nižší, než je teplota při hydrolýze, výhodné však je vést směšování a neutralizaci při teplotě co nejbližší teplotě hydrolytické.

Způsob podle vynálezu lze kombinovat se známými postupy bělení, přičemž je nejvýhodnější zařadit bělení roztokem chlornanu sodného na závěr procesu. Také je možno do tenzidu při neutralizaci a hydrolýze nebo po nich přidávat jiné pomocné látky, jako například stabilizátory pH, hydrotropní látky a jiné.

Způsob podle vynálezu má oproti dosud známým postupům řadu výhod. Umožňuje využít při sulfataci alkenylpolyglykoetherů s nízkým počtem glykoetherových skupin ekonomicky výhodnějšího sulfatačního postupu pomocí kysličníku sírového, jak v kontinuálním, tak i diskontinuálním uspořádáním. Oproti popsaným postupům je nový způsob jednodušší, nevyžaduje používání dalších pomocných surovin, jako rozpouštědel, a tedy není zapotřebí jejich regenerace. Proto jsou investiční i provozní náklady na uskutečnění nového způsobu nižší.

Produkty vyrobené způsobem podle vynálezu mají vysoký stupeň zachovaných dvojných vazeb 75 až 95 %, a to bez jakéhokoliv čištění. Nový způsob výroby je uskutečnitelný na běžných výrobních zařízeních užívaných k hromadné výrobě sulfovaných tenzidů.

Nový způsob výroby alkenylpolyglykoethersulfátů a jejich směsí s alkenylpolyglykoethersulfáty nalezne použití v chemické výrobě.

Příklad 1

62 g (0,172 molu) alkenylpolyglykoetheru, s alkenylem odvozeným od nenasyčeného mastného alkoholu s molekulární hmotností 268 g/mol a s jódovým číslem 79,5 g J/100 g a se středním počtem glykoetherových skupin 2,33 bylo sulfatováno při 35 °C uváděním plynného kysličníku sírového, zředěného vzduchem na koncentraci 5 mol % kysličníku sírového. Během 30 minut bylo uvedeno 15,1 g (0,189 molu) kysličníku sírového za mechanického míchání probublávané kapaliny. Produkt sulfatace měl číslo kyselosti 1,99 mval/g a číslo zmýdelnění (určeno po 10 minutovém varu v přebytku 0,1N roztoku hydroxidu draselného) 2,31 mval/g. Vypočtené číslo kyselosti pro příslušný čistý hydrogénsulfát bylo 2,29 mval/g. 64 g produktu sulfatace bylo během 5 minut nalito za intenzivního míchání do roztoku 5,92 g hydroxidu sodného ve 155 ml vody předehřátého na 80 °C. Potom byla reakční směs udržována při 95 °C po dobu jedné hodiny. Produkt obsahoval 30,5 hmotnostních % aktivní látky a 8,9 hmotnostních % nesulfatovaných podílů. Jódové číslo produktu zbaveného nesulfatovaných podílů bylo 12,9 g J/100 g. Stupeň zachování dvojných vazeb byl 91,2 %.

Příklad 2

60 g (0,186 molu) alkenylpolyglykoetheru s alkenylem odvozeným od nenasyčeného mastného alkoholu s molekulární hmotností 268 g/mol a s jódovým číslem 79,5 g J/100 g a se středním počtem glykoetherových skupin 1,0 bylo

sulfatováno při 30 °C uváděním plynného kysličníku sírového, zředěného dusíkem na koncentraci 6 mol % kysličníku sírového. Během 30 minut bylo uvedeno 16,5 g (2,06 mol) kysličníku sírového za mechanického míchání probublávané kapaliny. Produkt sulfatace měl číslo kyselosti 2,15 mval/g, číslo zmýdelnění 2,78 mval/g. Vypočtené číslo kyselosti pro příslušný čistý hydrogensulfát bylo 2,58 mval/g. 61,5 g produktu sulfatace bylo během 10 minut nalito za intenzivního míchání do roztoku 6,84 g hydroxidu sodného ve 140 ml vody přehřátého na 60 °C. Reakční směs byla pak udržována 1,5 hodin při 80 °C. Produkt obsahoval 28,5 % hmotnostních aktivní látky a 7 hmotnostních % nesulfatovaných podílů. Jódové číslo produktu zbaveného nesulfatovaných podílů bylo 10,9 g J/100 g, což odpovídá 74 % zachovaných dvojných vazeb.

Příklad 3

Směs 30 g (0,083 molu) alkenylpolyglykoetheru s alkenylem odvozeným od nenasyceného mastného alkoholu s molekulární hmotností 268 g/mol a s jódovým číslem 79,5 g J/100 g a se středním počtem glykoetherových skupin 2,33 a 30 g (0,072 molu) alkylpolyglykoetheru s alkylem odvozeným od nasyceného alkoholu o molekulární hmotnosti 207 g/mol a se středním počtem glykoetherových skupin 4,75 bylo sulfatováno při 30 °C uváděním plynného kysličníku sírového, zředěného vzduchem na koncentraci 4 mol % kysličníku sírového. Během 30 minut bylo uvedeno 13,0 g (0,163 molu) kysličníku sírového za mechanického míchání probublávané kapaliny. Produkt sulfatace měl číslo kyselosti 1,88 mval/g, číslo zmýdelnění 2,10 mval/g. Vypočtené číslo kyselosti pro příslušnou směs čistých hydrogensulfátů bylo 2,12 mval/g. 30 g produktu sulfatace bylo během 10 minut nalito za intenzivního míchání do roztoku 2,5 g hydroxidu sodného v 70 ml vody přehřátého na 80 °C. Potom byla reakční směs udržována při 95 °C po dobu 40 minut. Produkt obsahoval 30,2 % aktivních látek a 4 % nesulfatovaného podílu.

Příklad 4

Pro kontinuální pochod bylo jako suroviny použito směsi stejných dílů hmotnostních alkenylpolyglykoetheru s alkenylem odvozeným od nenasyceného mastného alkoholu s molekulární hmotností 268 g/mol a s jódovým číslem 79,5 g J/100 g a se středním počtem glykoetherových skupin 2,33 s alkylpolyglykoetherem s alkylem odvozeným od nasyceného mastného alkoholu o molekulární hmotnosti 207 g/mol a se středním počtem glykoetherových skupin 4,75. Do reaktoru pro kontinuální sulfataci o padajícím filmu byla tato směs nastříkována rychlostí 350 g/h (0,903 mol/h) na vnitřní stěnu skleněné trubky o průměru 5 mm a délce 1200 mm. V souproudu k surovině byl do reaktoru uváděn plynný kysličník sírový, zředěný vzduchem na koncentraci 4 mol % kysličníku sírového rychlostí 76 g SO₂/h (0,95 mol/h). Reakční trubka byla udržována na 40 °C oběhem temperované vody ve vnějším plášti reaktoru. Po průchodu reaktorem byl v separátoru oddělen plyn od produktu sulfatace. Ten byl dále kontinuálně na-

stříkovan do neutralizačního okruhu, v němž přes čerpadlo a výměník tepla cirkulovala reakční směs se střední dobou zdržení 10 minut a s poměrem recyklu k nástřiku 20 : 1. Do cirkulačního čerpadla byl kromě produktu sulfatace přiváděn 4,8 % roztok hydroxidu sodného, rychlostí 980 g/h. V neutralizačním okruhu byla udržována teplota 90 °C, takže již tam proběhla ve značné míře hydrolýza. Z tohoto okruhu byla reakční směs kontinuálně dávkována do hydrolytického reaktoru, v němž při době prodlevy 10 minut a při teplotě 105 °C byla hydrolýza dokončena. Ochlazený produkt byl analyzován. Obsahoval 30,2 hmotnostních % aktivní látky a 2,5 hmotnostních % nesulfatovaných podílů.

Předmět vynálezu

Způsob výroby alkenylpolyglykolethersulfátů a jejich směsí s alkylpolyglykolethersulfáty sulfatací alkenylpolyglykoletherů s jednou až čtyřmi glykoletherovými skupinami v molekule, případně jejich směsí s alkylpolyglykolethery, přičemž alkenyl, případně alkyl má 10 až 22 atomů uhlíku a obsah alkenylpolyglykoletheru ve směsi je nejméně 5 % hmotnostních, působením kysličníku sírového, zředěného vzduchem nebo jiným inertním plynem na koncentraci 1,5 až 15 % molárních kysličníků sírového, při teplotách 25 až 80 °C a následným převedením na sodné soli, vyznačený tím, že se na produkty sulfatace obsahující n_1 molů volné kyseliny sírové a n_2 molů kyseliny sírové, vázané v organických sulfátech, působí vodným roztokem hydroxidu sodného v molárním množství nejméně $2n_1 + n_2$ při teplotách 65 až 130 °C.