



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227562

(II)

(B1)

(61)

- (23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 06 82
(21) PV 4194-82

- (40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 06 86

(51) Int. Cl.³
C 07 C 143/26

(75)

Autor vynálezu

URBÁNEK JOSEF ing., BOLETICE NAD LABEM

(54) Způsob přípravy vápenatých solí kyselin alkylbenzensulfonových

Vynález se týká způsobu přípravy vápenatých solí kyselin alkylbenzensulfonových s alkylem C_8 až C_{18} neutralizací příslušných alkylbenzensulfonových kyselin hydrátem nebo uhličitánem vápenatým v prostředí organických rozpouštědel jako xylenu, izobutanolu, chloroformu.

Vápenaté soli alkylbenzensulfonových kyselin se používají v průmyslu textilních pomocných přípravků a zvláště pak v agrochemii jako emulgátory pro herbicidní a pesticidní přípravky. Pro přípravu herbicidů nebo pesticidů je nezbytné, aby přidávané emulgátory byly bezvodé, jelikož zvýšený obsah vody vede k hydrolýze účinných složek, zvláště pak organofosfátů. Pro rozpuštění účinných vápenatých solí se proto používá směs organických rozpouštědel typu alkohol – aromatický uhlovodík, případně alkohol – aromatický uhlovodík – alifatický uhlovodík či halogenový uhlovodík. Neutralizace sulfokyseliny pevnou vápenatou sloučeninou probíhá v prostředí bezvodých rozpouštědel zanedbatelnou reakční rychlostí, kterou se nedaří zvýšit ani zahřátím až k teplotě bodu varu rozpouštědlové směsi. Stávající průmyslově využívané postupy přípravy vápenatých solí kyselin alkylarylsulfonových jsou založeny na neutralizaci kyselin alkylarylsulfonových vápenatou solí v prostředí s minimálním obsahem vody 10,5 % hmot., která je nezbytná pro dosažení reakční rychlosti

vhodné pro průmyslové použití. Uvedený postup je energeticky značně náročný, jelikož se veškerá dodaná voda nezbytná k průběhu reakce i reakční voda musí z finálního produktu oddestilovat.

Při použití hydroxidu vápenatého v nevodném prostředí k reakci prakticky vůbec nedochází. Probíhá-li neutralizace hydroxidem vápenatým v prostředí s minimálním obsahem 10,5 % hmot. vody vzniká značné množství nezpracovatelných kalů (asi 10 % hmot.) a získaný produkt obsahuje obtížně sedimentovatelné částičky nezreagovaného hydroxidu vápenatého a jiných solí. Uvedený technologický postup je náročný nejen energeticky, ale i časově a vzhledem ke značnému množství odpadajících nezpracovatelných kalů je technologie nevhodná i z ekologického hlediska.

Použije-li se k neutralizaci kyselin alkylarylsulfonových v nevodném prostředí uhličitán vápenatý, k reakci prakticky nedochází. Je-li reakce uhličitánu vápenatého vedena v prostředí s minimálním obsahem 10,5 % hmot. vody, probíhá reakce za silného vývinu kyslíčnicku uhličitého. Rychlost reakce je tedy limitována vývinem oxidu uhličitého. Napěňování reakční směsi při použití hořlavých kapalin jako média zvyšuje požární riziko a dochází ke strhávání par rozpouštědel do ovzduší unikajícím kyslíčnickem uhličitým. Při tomto postupu nedochází k dokonalému proreagování

uhličitanu vápenatého s kyselinou alkylarylsulfonovou, což má za důsledek že finální produkt obsahuje asi 10 % hmot. odpadajících nezpracovatelných kalů, které se od finálního produktu oddělují nejméně třítydenní sedimentací. Velké množství kalů nedovoluje použití sedimentačních odstředivek, volná sedimentace významně prodlužuje výrobní čas. Sedimentační nádrže zvyšují investiční náklady a náklady na údržbu a zvyšují požární zatížení aparatury čímž omezují výrobní kapacitu. Z konečného produktu je třeba oddestilovat dodanou i reakční vodu, což je proces energeticky i časově náročný.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nevýhody odstraňuje podle tohoto vynálezu způsob přípravy vápenatých solí kyselin alkylbenzensulfonových s alkylem C_8 až C_{18} neutralizací příslušných alkylbenzensulfonových kyselin hydrátem nebo uhličitanem vápenatým v prostředí organických rozpouštědel jako xylenu, izobutanolu, chloroformu. Tento způsob spočívá v tom, že se k některé ze složek reakce, popřípadě jejímu roztoku nebo suspenzi nebo k reakční směsi přidá 0,01 až 5 % hmot. anorganické kyseliny jako kyseliny dusičné nebo fosforečné nebo alifatické karboxylové kyseliny s jedním až třemi atomy uhlíku v molekule. Volná kyselina musí být přidána před začátkem neutralizační reakce.

Postup podle vynálezu dovoluje použít pro neutralizaci hydrátu vápenatého, neutralizace je exotermní. Zvýšení reakční rychlosti adiabatickým průběhem exotermní reakce se příznivě projeví v nárůstu reakční rychlosti a ve snížení viskozity. Nižší viskozita reakční směsi zvyšuje rychlost přestupu hmoty mezi pevnou vápenatou solí a kapalinou, což má velice příznivý vliv na dokonalé proreagování složek směsi a tedy na dokonalé využití surovin. Konečná teplota reakční směsi po neutralizaci je výchozí teplotou pro oddestilování reakční vody. Zahřátí suspenze vápenaté soli na 25 až 30 °C před vlastní neutralizací se projeví příznivě pro průběh neutralizace.

Postupem podle vynálezu lze získat vápenaté soli kyselin alkylarylsulfonových v prakticky bezvodém prostředí, kde obsah vody nepřevyšuje 0,4 % hmot. V provozním měřítku přináší postup podle vynálezu úspory energie, zkrácení výrobních časů, podstatné snížení úniku par organických rozpouštědel a množství odpadajících kalů, snížení požárního zatížení a požárního rizika výroby. Postup podle vynálezu dovoluje nahradit dosud používaný uhličitan vápenatý hydrátem vápenatým, což vede k dalšímu snížení úniku organických rozpouštědel a zvýšení reakční rychlosti.

Příklad 1

Ke 12 hmotnostním dílům (dále h. d.) hydroxidu vápenatého rozmíchaného ve 134 h. d. xylenu a 36 h. d. izobutanolu bylo přilito při 20 °C a normálním tlaku katalytické množství 0,28 h. d. kyseliny octové. Do rozmíchané suspenze hydroxidu vápenatého s katalytickým množstvím kyseliny octové

bylo rychlostí 2 h. d./min. vnášeno 97 h. d. technické dodecylbenzensulfonové kyseliny. Při exotermní reakci dosáhla teplota reakční směsi 75 °C. Z výsledného produktu byla oddestilována reakční voda v množství 5 h. d. a u získaného prakticky bezvodého produktu bylo přidavkem 0,3 h. d. monoethanolaminu upraveno pH na hodnotu 7,5. Získaný produkt obsahoval stopy vody (zjištěno azeotropickou destilací s xylenem) a sušinu 38,1 % (vakuově 45 min. při 110 °C z navážky 1 g na misku průměru 7 cm).

Příklad 2

Ke 6 h. d. hydroxidu vápenatého rozmíchaného v 67 h. d. xylenu a 18 h. d. izobutanolu bylo přilito při 85 °C a normálním tlaku 0,28 h. d. kyseliny fosforečné (85 %). Do rozmíchané suspenze hydroxidu vápenatého s katalytickým množstvím kyseliny fosforečné bylo rychlostí 1,8 h. d. za minutu vnášeno 48 h. d. technické dodecylbenzensulfonové kyseliny. V průběhu reakce počala reakční směs vřít. Z výsledného produktu byla oddestilována reakční voda v množství 2,7 h. d. a u získaného produktu bylo upraveno pH přidavkem 0,18 h. d. diethanolaminu na 7,0. Analýzou zjištěny stopy vody a sušiny 37,9 %.

Příklad 3

Ke 11,8 h. d. hydroxidu vápenatého rozmíchaného ve 132 h. d. xylenu a 35 h. d. izobutanolu bylo při 55 °C a normálním tlaku přilito katalytické množství 2 h. d. kyseliny mravenčí. Do připravené rozmíchané suspenze bylo rychlostí 2 h. d./min. připuštěno 96 h. d. technické dodecylbenzensulfonové kyseliny. Teplota reakční směsi stoupla až k varu. Z výsledného produktu bylo oddestilováno 5,3 h. d. reakční vody a u získaného produktu bylo přidavkem 0,38 h. d. triethanolaminu upraveno pH na hodnotu 7,0. Získaný produkt obsahoval stopy vody a sušina byla 38,0 %.

Příklad 4

Ke 12 h. d. hydroxidu vápenatého ve 134 h. d. xylenu a 36 h. d. izobutanolu bylo přilito při 15 °C a normálním tlaku katalytické množství 0,56 h. d. kyseliny octové. Do rozmíchané suspenze hydroxidu vápenatého s katalytickým množstvím kyseliny octové bylo rychlostí 2 h. d./min. vnášeno 96 h. d. technické dodecylbenzensulfonové kyseliny. Teplota reakční směsi dosáhla 68 °C. Z výsledného produktu byla oddestilována reakční voda v množství 5,5 h. d. a pH hotového produktu bylo upraveno přidavkem 0,15 h. d. diethylenetriaminu na 7,2. Získaný produkt obsahoval stopy vody a měl sušinu 38,2 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy vápenatých solí kyselin alkylbenzensulfonových s alkylem C_8 až C_{18} neutralizací příslušných alkylbenzensulfonových kyselin hydrá-

tem nebo uhličitanem vápenatým v prostředí organických rozpouštědel jako xylenu, izobutanolu, chloroformu, vyznačený tím, že se k některé ze složek reakce, popřípadě jejímu roztoku nebo

suspenzi nebo k reakční směsi přidá 0,01 až 5 % hmot. anorganické kyseliny jako kyseliny dusičné nebo fosforečné nebo alifatické karboxylové kyseliny s jedním až třemi atomy uhlíku v molekule.