



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C07C 303/06 (2023.02); C11D 1/12 (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2022126251, 07.10.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.10.2022

Дата регистрации:
05.05.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.10.2022

(45) Опубликовано: 05.05.2023 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой
Т.М.

(72) Автор(ы):

Бочаров Виктор Владимирович (RU),
Гойман Павел Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2335491 C1, 10.10.2008. US
3351672 A1, 07.11.1967. SU 398026 A3, 17.09.1973.
WO 1997014676 A1, 24.04.1997.

(54) Способ получения основы синтетических моющих средств

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению линейных алкилбензолсульфонатов. Способ получения включает алкилирование бензола внутренними олефинами в присутствии фтористого водорода, последующее сульфирование алкилбензолов газообразным SO₃ и нейтрализацию полученных алкилбензолсульфокислот щелочью, причем для

алкилирования берут смесь линейных алкилбензолов ЛАБ_{18,19,20} при следующих соотношениях между гомологами (% масс): ЛАБ₁₈ - 5-15, ЛАБ₁₉ - 55-65, ЛАБ₂₀ - остальное до 100. Изобретение обеспечивает высокую степень полной биоразлагаемости линейных алкилбензолсульфонатов. 2 ил., 2 табл., 2 пр.

RU 2 795 626 C1

RU 2 795 626 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C07C 303/06 (2023.02); C11D 1/12 (2023.02)(21)(22) Application: **2022126251, 07.10.2022**(24) Effective date for property rights:
07.10.2022Registration date:
05.05.2023

Priority:

(22) Date of filing: **07.10.2022**(45) Date of publication: **05.05.2023** Bull. № 13

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.
Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Bocharov Viktor Vladimirovich (RU),
Gojman Pavel Pavlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**(54) **METHOD FOR OBTAINING THE BASIS OF SYNTHETIC DETERGENTS**

(57) Abstract:

FIELD: production of linear alkylbenzenesulfonates.

SUBSTANCE: production method includes alkylation of benzene with internal olefins in presence of hydrogen fluoride, subsequent sulfonation of alkylbenzenes with gaseous SO₃ and neutralization of the obtained alkylbenzenesulfonic acids with alkali, and a mixture of linear alkylbenzenes LAB_{18,19,20} istaken for alkylation at the following ratios between homologues (% of mass): LAB₁₈ - 5-15, LAB₁₉ - 55-65, LAB₂₀ - the rest up to 100.

EFFECT: high degree of complete biodegradability of linear alkylbenzenesulfonates.

1 cl, 2 dwg, 2 tbl, 2 ex

Изобретение относится к получению активной основы моющих средств - «линейных» алкилбензолсульфонатов (далее ЛАБС) и может быть использовано для производства синтетических моющих средств (СМС) бытового и технического назначения с высокой степенью полной биоразлагаемости, что позволит снизить загрязнение сточных вод.

«Линейные» алкилбензолсульфонаты натрия (ЛАБС) с алкильной группой, содержащей 10-14 атомов углерода, вырабатываются в мире более 70 лет и до настоящего времени являются одним из наиболее распространенных видов активной основы синтетических моющих средств. В мире ЛАБС производятся более 3 млн т в год.

В настоящее время широкое распространение получила технология получения ЛАБС по разработанному фирмой UOP процессу «Пакол-детергент», включающая алкилирование бензола внутренними олефинами фракции C₁₀-C₁₄, полученными каталитическим дегидрированием нормальных парафинов и использованием в качестве катализатора алкилирования фторида водорода [патенты США 3351672 от 07.11.1967 и 3758613 от 11.09.1973 г.], с последующим сульфированием «линейных» алкилбензолов (ЛАБ) и нейтрализацией алкилбензолсульфоокислоты (АБСК) щелочью.

По указанной технологии производится около 80% ЛАБС (более 2,5 млн. т/г), в т.ч. в РФ на единственном производстве ЛАБ и ЛАБСК в РФ мощностью 60 тыс. т – (процесс «Пакол-детергент»; торговое название ЛАБС; ООО «Киниф» г. Кириши Ленинградской области). В процессе алкилирования бензола олефинами C₁₀-C₁₄ одновременно образуется более 25 разветвленных гомологов ЛАБС различной структуры и величины алкила. Это одна из главных причин плохой биоразлагаемости сложной смеси.

Кроме того, биоразлагаемость ЛАБС зависит от вида используемого катализатора при алкилировании: AlCl₃ или HF.

С катализатором AlCl₃ образуется 27-35% 2-, 3- фенилизомеров. Напротив, с использованием катализатора HF только 15-20% 2-, 3-фенилизомеров. Поэтому ЛАБС, полученные по известному процессу «Пакол-детергент» с использованием катализатора HF, разлагаются хуже. Названный способ принят за аналог.

К недостаткам способа по аналогу относится не отвечающая «Техническому Регламенту о безопасности СМС и ТБХ» биоразлагаемость ЛАБС.

У ЛАБС (ООО «Киниф»), полученных способом «Пакол-детергент» с использованием катализатора HF, полная биоразлагаемость неадаптированным активным илом меньше 70%, (см. табл.1), вследствие чего в сточных водах даже после биологических очистных сооружений остается более 30% ЛАБС, загрязняющих водные объекты.

Таблица 1. Показатели биоразлагаемости ЛАБС («КИНЕФ») в 1996-2020 гг.

год	Предприятие, использующее ЛАБС («КИНЕФ»)	Тинд,сут	МНК,мг/л	X ²⁸ _{полное} неадапт. илом
1996	Киниф	10 ± 1	10	70 ± 2
1999	Киниф	12 ± 1	15	63 ± 5
2004	Проктер энд Гэмбл	12 ± 1	15	65 ± 5
2008	Ланитех	13 ± 1	15	62 ± 1
2008	Проктер энд Гэмбл	12 ± 1	15	65 ± 3
2008	Проктер энд Гэмбл	12 ± 1	15	56 ± 2
2010	Проктер энд Гэмбл	12 ± 1	15	51 ± 2
2016	Проктер энд Гэмбл	10 ± 1	15	65 ± 3
2018	Нэфис Косметикс	19 ± 1	15	55 ± 1
2020	Химальянс	13 ± 1	15	64 ± 3
Ср. значения				63 ± 10

Этот факт послужил основанием требований «Роспотребнадзора Республики

Татарстан о запрете в 2018г. использования ЛАБ_{16,17,18,19,20}, в соотношении 11,5;28,2; 42,3;9,7;0,02 производителя ООО «Кинэф» при производстве СМС на АО «Нэфис-Косметикс» .

5 Причиной недостаточной биоразлагаемости, как указано выше, считается низкое содержание 2-, 3-фенилсульфонатов – всего 15-20% при алкилировании с катализатором HF, по сравнению с содержанием 2-, 3-фенилсульфонатов 27-35% при алкилировании катализатором AlCl₃.

10 В результате проверки по ГОСТ 32509-2013 импортированных ЛАБ, намеченных к производству на АО «Нэфис-Косметикс» установлено, что биоразлагаемость ЛАБС, полученных из них сульфированием по СТП 56-2004 с изм.№1, соответствует следующим показателям:

$T_{инд}=10\pm 1$ сут; максимальная недействующая концентрация (МНК) = 30 мг/л;

$X_{полное}^{28}$ неадапт. илом = $90 \pm 3\%$ (протокол № 19 от 25.03.2019).

15 Следовательно, ЛАБС, получаемые АО «Нэфис-Косметикс» из импортных ЛАБ, отвечают требованиям Роспотребнадзора РФ – их биоразлагаемость достигает 90% (см.табл.2).

20 Поэтому с 2019 г. ОАО «Нэфис-Косметикс» в качестве сырья использует импортный ЛАБ, получаемый алкилированием бензола на стационарном слое твердого цеолитного кислотного катализатора.

Наиболее близкий к разработанному способу, принятый за прототип, патент на изобретение №2335491. «Способ получения основы синтетических моющих средств» (Заявка №2007131291, приоритет 16 августа 2007 г.) Способ по прототипу заключается в том, что бензол алкилируют внутренними олефинами в присутствии фтористого
25 водорода, затем проводят ректификацию полученной реакционной массы до получения смеси алкилбензолов с содержанием фракций C₁₆ 5,0-7,0%, C₁₇ 25,0-30,0%, C₁₈ 25,0-30,0%, C₁₉ 25,0-30,0% и C₂₀ 5,0-7,0%, после чего полученную в результате ректификации смесь алкилбензолов подвергают сульфированию и нейтрализуют полученную смесь
30 алкилбензолсульфокилот щелочью. Таким образом, изменение фракционного состава «линейных» алкилбензол ЛАБ путем снижения содержания фракции ЛАБ C₁₆ с 11-12% до 5,0-7,0 %, с одновременным повышением содержания фракций ЛАБ C₁₉ с 9-10% до 26,0-30,0%, а ЛАБ C₂₀ с 0,01-0,05% до 5,0-7,0%, позволило:

35 - снизить продолжительность адаптационного периода в 2 раза - с 13 ± 2 суток до 7 ± 1 суток;

- повысить константы скоростей биоразложения адаптированным активным илом (1/час) первичного - в 4 раза с $1,8\pm 0,2$ до $8,1\pm 1,3$, полного - в 2 раза с $0,33\pm 0,04$ до $0,7\pm 0,1$.

40 Кроме того, повышение массовой доли высокомолекулярных ЛАБС_{17,18} позволило повысить их степень полной биоразлагаемости неадаптированным активным илом (% масс.) до 80 ± 2 .

Однако достигнутых показателей биоразлагаемости ЛАБС порядка 80% недостаточно для принятия предложенного способа в производство, т.к. в сточных водах даже после биологических очистных сооружений остается более 20% ЛАБС, загрязняющих водные
45 объекты.

Техническая задача, решаемая посредством разработанного способа, состоит в усовершенствовании способа получения ЛАБС, изготавливаемых по технологии «Пакол-детергент», с получением ЛАБС, обладающих более высокой степенью полной биоразлагаемости.

Технический результат, получаемый при реализации разработанного способа усовершенствования технологии Пакол-детергент, состоит в повышении скорости и глубины биоразложения полученных ЛАБС с $T_{инд} = 3 \pm 1$ сут и полной биоразлагаемостью

$X_{полн}^{28}$ не менее 90%, что позволяет производить из них «быстроразлагаемые» ПАВ за счет снижения содержания фракций ЛАБС_{16,17} до следовых с одновременным повышением содержания фракций ЛАБС_{18,19,20} до более чем 99%. Для достижения указанного технического результата предложено использовать предлагаемый способ получения основы синтетических моющих средств – «линейных» алкилбензолсульфонатов натрия (ЛАБС), включающий алкилирование бензола внутренними олефинами в присутствии фтористого водорода, последующее сульфирование алкилбензолов газообразным SO₃ и нейтрализацию полученных алкилбензолсульфокислот щелочью, отличающийся тем, что для алкилирования берут смесь «линейных» алкилбензолов ЛАБ_{18,19,20} при следующих соотношениях между гомологами, (% масс.):

ЛАБ₁₈ 5-15

ЛАБ₁₉ 55-65

ЛАБ₂₀ – остальное до 100.

Новизна и изобретательский уровень заявленного изобретения заключается в том, что неожиданно было обнаружено, что заявленный способ обеспечивает получение ЛАБС с максимальной биоразлагаемостью до 90% и продолжительностью индукционного периода порядка 3 суток только за счет изменения фракционного состава.

Изобретение характеризуют следующие изображения.

Фиг. 1. Изображение структурной формулы алкилбензолсульфонатов, применяемых в настоящее время.

Фиг. 2. Временные зависимости изменений ДХПК очищенной сточной воды из аэротенков.

Способ осуществляют следующим образом.

Смесь «линейных» алкилбензолов ЛАБ_{18,19,20} смешанных в соотношении (% масс.):

ЛАБ₁₈ 5-15,

ЛАБ₁₉ 55-65,

ЛАБ₂₀ – остальное до 100,

сульфируют газообразным SO₃ при температуре 25-28°C в течение 25-30 минут.

Мольное соотношение ЛАБ: SO₃ = 1: 1,05. После окончания сульфирования, полученные алкилбензолсульфокислоты нейтрализуют 10%-ным водным раствором едкого натра и в результате получают смесь ЛАБС_{18,19,20} в соотношении (% масс.):

ЛАБС₁₈ 5-15,

ЛАБС₁₉ в 55-65,

ЛАБС₂₀ – остальное до 100

При этом смесь ЛАБ_{18,19,20} в указанных выше соотношениях можно получить двумя способами:

1) готовят смесь n-парафинов фракций C₁₂, C₁₃ и C₁₄

в соотношениях (% масс.)

C₁₂ – 5-15

C₁₃ – 55-65

C₁₄ – остальное до 100,

5 и далее их дегидрируют на стационарном слое алюмоплатинового катализатора и после селективного гидрирования побочных продуктов (диолефинов) направляют на алкилирование бензола в присутствии фтористого водорода с получением смеси ЛАБ 18,19,20 в соотношении (% масс.):

ЛАБ₁₈ 5-15,

10 ЛАБ₁₉ 55-65,

ЛАБ₂₀ – остальное до 100.

2) Отбирают фракцию парафинов C₁₀₋₁₄, дегидрируют на стационарном слое алюмоплатинового катализатора и после селективного гидрирования побочных
15 продуктов (диолефинов) направляют на алкилирование бензола в присутствии фтористого водорода. Из широкой фракции «линейных» алкилбензолов ЛАБ₁₆₋₂₀ ректификацией или дистилляцией отбирают фракцию ЛАБ_{18, 19, 20} и смешивают в соотношении (% масс.):

ЛАБ₁₈ 5-15,

20 ЛАБ₁₉ 55-65,

ЛАБ₂₀ – остальное до 100.

Конкретный пример осуществления заявленного способа получения ЛАБС_{18,19,20}.

Пример 1. Получение ЛАБС.

25 Готовят образцы по 100 г каждого: один соответствующий аналогу ЛАБ_{16,17,18,19,20} в соотношении гомологов 11,5:28,2:42,3:9,7:0,02 соответственно, один по прототипу.

ЛАБ_{16,17,18,19,20} в соотношении гомологов 6,0:26,3:27,0;28,3:7,0, один контрольный ЛАБ_{16,17,18,19}, полученный на стационарном цеолитном катализаторе, и три образца
30 с заявленными показателями фракционного состава:

Образец 1 с соотношением (% мас.):

ЛАБ₁₂ - 15

ЛАБ₁₃ - 55

ЛАБ₁₄ – 30;

35 Образец 2 с соотношением (% мас.):

ЛАБ₁₂ - 8

ЛАБ₁₃ - 60

ЛАБ₁₄ – 32;

40 Образец 3 с соотношением (% мас.):

ЛАБ₁₂ - 5

ЛАБ₁₃ - 65

ЛАБ₁₄ – 30.

45 Каждый из образцов смеси гомологов ЛАБ помещают в трехгорлую стеклянную колбу вместимостью 500 см³. Проводят сульфирование ЛАБ газообразным SO₃ при температуре 25-28°C в течение 25-30 минут. Мольное соотношение ЛАБ: SO₃ = 1 : 1,05. После окончания сульфирования полученные алкилбензолсульфокислоты нейтрализуют

10%-ным водным раствором едкого натра. Получают по 140 ± 3 г «линейных» алкилбензолсульфонатов натрия (в пересчете на 100%-ный).

Пример 2. Определение показателей биоразлагаемости ЛАБС.

5 Определение показателей биоразлагаемости «линейных» алкилбензолсульфонатов натрия проводили по межгосударственному стандарту ГОСТ 32509-2013 "Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде".

Влияние образцов ЛАБС, полученных по заявленному способу, ЛАБС аналога и прототипа на работу аэротенков оценивали по сравнению с контрольным аэротенком, очищающим синтетическую сточную воду без испытуемого ПАВ. Концентрация ЛАБС
10 в синтетической сточной воде, подаваемой в опытные аэротенки поддерживалась 15 мг/л, химическое потребление кислорода (далее ХПК) 30 мг О/л – постоянная для всех ЛАБС в течение 28 суток основного периода испытаний.

По результатам ежедневных анализов остаточных ХПК (мгО/л) в очищенной сточной воде в течение 28-суточного эксперимента строили временные зависимости полного
15 биоразложения $\Delta \text{ХПК}_{\text{вых}} = f(t)$ ПАВ (фиг.2).

Из временных зависимостей полного биоразложения $\Delta \text{ХПК}_{\text{вых}} = f(t)$ ПАВ (фиг.2) определяли параметры процесса биоразложения:

а) продолжительность индукционного периода, Тинд, сутки, где $t > \text{Тинд}$, $d\text{С}_{\text{вых}}/dt = 0$; $t < \text{Тинд}$, $0 < d\text{С}_{\text{вых}} / dt > 0$. Определение величины Тинд (сутки) сводится к
20 нахождению той области $\text{С}_{\text{вых}}$, t или $\Delta \text{ХПК}_{\text{вых}}$, t , в которой зависимость $\Delta \text{ХПК}_{\text{вых}} = f(t)$ через перегиб выходит на плато.

б) $\text{X}^{\text{28}}_{\text{полн}}$ - степень полного биоразложения за 28 суток по формуле:

$$\text{X}^{\text{28}}_{\text{полн}} = (\sum \text{ХПК}_{\text{пав}} - \sum \Delta (\text{ХПК}_{\text{вх}} - \text{ХПК}_{\text{вых}})) \times 100\% / \sum \text{ХПК}_{\text{пав}} \quad (1)$$

25 в) степень полного биоразложения ПАВ при достижении активным илом адаптации при $t \geq T$ ($\text{X}^{\text{t>T}}_{\text{полн}}$, %) по формуле:

$$\text{X}^{\text{t>T}}_{\text{полн}} = (\text{ХПК}_{\text{вх пав}} - \Delta \text{ХПК}_{\text{вых пав}}) \times 100\% / \text{ХПК}_{\text{вх пав}}, \quad (2)$$

30 Где в формуле 1 и 2:

$\text{ХПК}_{\text{пав}}$ – химическая потребность в кислороде испытуемой концентрации ПАВ на входе в опытный аэротенк, мгО/дм³;

$\Delta \text{ХПК} = \text{ХПК}_{\text{оп}} - \text{ХПК}_{\text{контр}}$ – разность ХПК очищенной сточной воды в опытном и контрольном аэротенках, мг О/дм³;

35 На фигуре 2 видно, что смесь гомологов ЛАБС 18,19, 20 в заявленном соотношении быстрее активизирует активный ил, в результате лучше ассимилируется активным илом, и на 3-5 сутки степень биоассимиляции ЛАБС 18,19,20 достигает более 90%, следовательно, низшие гомологи не загрязняют воду водоемов. В сравнении, у аналога
40 Тинд = 13 сут, у прототипа Тинд = 7-8 сут.

Показатели биоразлагаемости ЛАБС, полученных заявленным способом (примеры 1, 2, 3), аналога, прототипа и контрольного образца, полученного на стационарном цеолитном катализаторе сведены в таблицу 2.

45 Табл.2. Показатели биоразлагаемости известных ЛАБС и ЛАБС, полученных предлагаемым способом.

	ЛАБС фракционный состав, (% мас.)	Показатели биоразлагаемости ЛАБС по ГОСТ 32509-2013			
		T _{инд.} ,сут	X ^{t>T} _{полн.} , %	X ²⁸ _{полн.} , %	Проскок, %
5	Аналог ЛАБС _{16,17,18,19,20} в соотношении 11,5;28,2;42,3;9,7;0,02	13± 1	75	63± 3	25
10	Прототип ЛАБС _{16,17,18,19,20} в соотношении 6,0;26,3;27,0;28,3;7,0	7±1	78	75±3	25
15	образец 1 ЛАБС _{18,19,20} в соотношении 15;55; 30	3± 1	92	90±3	≤10
20	Образец 2 ЛАБС _{18,19,20} в соотношении 8; 60,32	3± 1	93	90±3	≤10
25	Образец 3 ЛАБС _{18,19,20} в соотношении 5, 65, 30	3± 1	92	90+- 3	≤10
30	Контрольный ЛАБС _{16,17,18,19} на стационарном цеолитном катализаторе	10 ± 1	92	90±3	≤10

Анализ данных табл.2 показывает, что:

- исключение гомологов ЛАБС_{16,17} позволяет снизить продолжительность адаптации до 3-4 сут,

- повысить степень полного биоразложения после адаптации до 90%,

- снизить количество проскока низших гомологов с 25 до ≤10%.

Таким образом, представленные в таблице результаты испытаний ЛАБС предлагаемого фракционного состава на биоразлагаемость, подтверждают, что изменение фракционного состава алкилбензолов, а именно: снижение содержание фракции ЛАБС_{16,17} до следовых, с одновременным повышением содержания фракций ЛАБС_{18,19,20} до более чем 99%, позволяет (по сравнению с прототипом)

- снизить продолжительность адаптационного периода в 3,5 раза с 13 сут до 3-5 сут;

- повысить % полного биоразложения активным илом при адаптации в 1,4 раза по сравнению с прототипом с 63 до 92%;

- повысить % полного биоразложения активным илом за 28 сут в 1,3раза с 68 до 90%;

- снизить количество проскока низших гомологов с 25 до ≤10%.

Тем самым поставленная цель – создание способа для получения основы синтетических моющих средств с биоразлагаемостью ЛАБС, соответствующей требованиям «Технического регламента по безопасности СМС», и значением полного биоразложения активным илом при адаптации 90% достигнута.

(57) Формула изобретения

Способ получения основы синтетических моющих средств – «линейных» алкилбензол-сульфонатов натрия (ЛАБС), включающий алкилирование бензола внутренними

олефинами в присутствии фтористого водорода, последующее сульфирование алкилбензолов газообразным SO_3 и нейтрализацию полученных алкилбензолсульфокислот щелочью, отличающийся тем, что для алкилирования берут смесь «линейных» алкилбензолов ЛАБ_{18,19,20} при следующих соотношениях между гомологами (% масс.):

ЛАБ ₁₈	5-15
ЛАБ ₁₉	55-65
ЛАБ ₂₀	остальное до 100

10

15

20

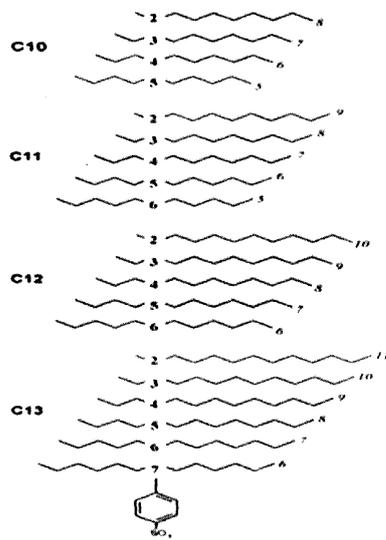
25

30

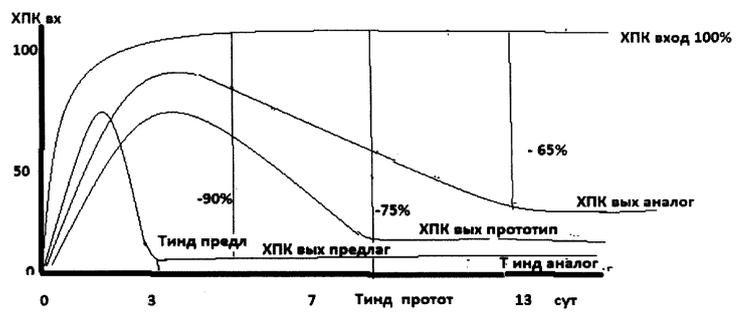
35

40

45



Фиг.1



Фиг.2