

P.- 6975.-

Case 720.-



185215

14 SEP. 1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

185215

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

• n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 310 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA SULFONACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS ALCOHILICOS".-

El presente invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para sulfonar hidrocarburos aromáticos alquílicos utilizables como intermediarios en la formación de agentes activos superficiales y especialmente de detergentes.

5 Más específicamente el invento se refiere a un método de sulfonación por el cual se obtiene una conversión virtualmente



185215

completa del material de carga de hidrocarburos aromáticos alquílicos y se consigue un producto mejorado de mayor detergencia.

El objeto principal del presente invento, es producir sales sulfonadas aromáticas alquílicas utilizables como detergentes, y obtener rendimientos virtualmente cuantitativos de productos con deseables propiedades detergentes, libres de las indeseables materias extrañas coloreadas y de productos de descomposición de la reacción. Otro objeto de este invento es ofrecer un procedimiento para sulfonar un hidrocarburo aromático alquílico y convertir definitivamente su producto en la correspondiente sal sulfonada, en una operación en la cual se emplea una proporción baja de agente sulfonante con respecto a la carga de hidrocarburo aromático alquílico, y que se caracteriza además porque se obtiene en la reacción de sulfonación una conversión virtualmente cuantitativa, eliminando así la necesidad de neutralizar el gran exceso de agente sulfonante con una base neutralizante relativamente cara.

Otro objeto del invento es ofrecer un procedimiento de sulfonar hidrocarburos aromáticos alquílicos para convertirlos luego en combinaciones detergentes, utilizando un oleum (aceite de vitriolo) como agente sulfonante, procedimiento en el cual el oleum se reduce de viscosidad a las bajas temperaturas empleadas para practicar la reacción de sulfonación, y se aumenta además su capacidad sulfonante. Otro objeto del invento es efectuar la sulfonación de un hidrocarburo aromático alquílico obteniendo prácticamente el 100 % de



1948

185215

5 conversión de la carga de dicho hidrocarburo, eliminando así la necesidad de purificar el producto de hidrocarburos no sulfonados, que normalmente se separarían de ella y volverían al ciclo al reactor de sulfonación para conversión ulterior, o se dejarían en el detergente definitivo, de lo cual resultaría que este último tendría un iridescente color de hidrocarburo al utilizarlo con fines detergentes.

10 En su aspecto general, el presente invento ofrece un procedimiento de sulfonar un hidrocarburo aromático alquí-lico, en el cual éste se pone en contacto con un agente sulfonante que comprende por lo menos 30% de peso de trióxido sulfúrico libre, siendo la proporción de este agente y el hidrocarburo correspondiente a por lo menos 0.8 y no más de unas 1.6 moles de trióxido sulfúrico libre por 1 mol de hidrocarburo, y en presencia de un diluyente inerte com-15 puesto esencialmente de por lo menos un miembro del grupo formado por los hidrocarburos parafínicos y ciclo parafínicos inertes de por lo menos 2 y no más de 8 átomos de carbono por molécula, y los hidrocarburos halogenados inertes de no más de 8 átomos de carbono por molécula; la reacción de sul-20 fonación se efectúa durante dicho contacto a presión suficiente para mantener por lo menos una porción de dicho diluyente en la fase líquida en la mezcla de reacción de sulfonación, y luego el diluyente inerte se separa de los productos de dicha reacción.

25

En una de sus realizaciones, el presente procedi-
miento comprende, sulfonar un hidrocarburo aromático alquí-
lico que contiene un grupo alquílico con de unos 9 a unos 18 átomos



1948

185215

de carbono por grupo, poniendo en contacto el hidrocarburo con un oleum que contiene por lo menos 30 % de peso de trióxido sulfúrico libre, siendo la proporción del oleum y el hidrocarburo correspondiente a 0.8 y con preferencia por lo menos a 0.9 moles, pero a no más de unas 1.6 moles de trióxido sulfúrico libre por 1 mol de hidrocarburo, y en presencia de un diluyente inerte mantenido por lo menos en parte en la fase líquida durante la reacción y seleccionado del grupo formado por los hidrocarburos parafínicos que contienen por lo menos 3 pero no más de 8 átomos de carbono por molécula, por los hidrocarburos ciclo-parafínicos de las series del ciclopentano y ciclohexano, que contienen no más de 8 átomos de carbono por molécula, y por los hidrocarburos no sulfonables halogenados que contienen menos de 8 átomos de carbono por molécula; y separar luego dicho diluyente inerte de los productos de la reacción de sulfonación.

En otra de sus realizaciones, el procedimiento del presente invento comprende: poner en contacto un hidrocarburo bencenoide alquílico con un agente sulfonante que tiene por lo menos 30 y con preferencia 60 % de peso de trióxido sulfúrico libre, siendo la proporción de dicho agente y el hidrocarburo bencenoide correspondiente a por lo menos 0.9 y a no más de unas 1.3 moles de trióxido sulfúrico libre por 1 mol de hidrocarburo, a temperatura comprendida entre unos -20° a unos +20°C.; efectuar la reacción de sulfonación durante dicho contacto y en presencia de una cantidad suficiente de diluyente inerte seleccionado del grupo antes definido, para retener una porción importante del diluyente en la fase líquida



1948

18 5215

5 en la mezcla de reacción durante toda esta reacción; impedir cualquier aumento importante de la temperatura de reacción disipando el calor de reacción en exceso, como calor de vaporización de otra porción de dicho diluyente a presión que controla la vaporización de esta otra porción durante la reacción, y separar luego el diluyente inerte virtualmente por completo de los productos de la reacción de sulfonación.

10 Según una de las realizaciones específicas del presente invento, un detergente de sulfonato sódico de dodeciltolueno se produce del modo siguiente: Una fracción de hidrocarburo de tolueno alquílico que contiene como mayor componente dodeciltolueno, formada por la alquilación de tolueno con una fracción tetramera propilénica, se pone en contacto con oleum de ácido sulfúrico que contiene por lo menos 60 % de peso de trióxido sulfúrico libre, siendo la proporción del oleum y el tolueno alquílico correspondiente a una reacción molar del trióxido sulfúrico libre con el hidrocarburo comprendida entre 0.9:1 y 1.3:1, a temperatura comprendida entre unos -20° y unos +20°C. y con preferencia desde unos -10 a unos +15°C. y en presencia de unos 1.6 a unos 5 volúmenes de una fracción de hidrocarburo parafínico de C₄, por volumen de dicha carga de hidrocarburo aromático alquílico; unos 0.5 - 3.5 volúmenes de esta fracción de C₄ por volumen de la carga aromática alquílica, se mantienen en la fase líquida en la mezcla de reacción de sulfonación durante toda esta reacción, regulándose la presión sobre la mezcla de reacción de sulfonación a un valor suficiente para que pueda vaporizarse la porción restante de la fracción de hidrocarburo

15

20

25



185215

5 parafínico C_4 cuando la temperatura de sulfonación rebasa un máximo deseado predeterminado, con lo cual el calor en exceso se disipa como calor de vaporización del diluyente inerte, y la temperatura de reacción se controla y mantiene a dicho máximo deseado durante el período de sulfonación requerido; luego la porción líquida de la fracción de hidrocarburo parafínico C_4 se vaporiza de la mezcla de reacción de sulfonación, bien reduciendo la presión ambiente sobre la mezcla de reacción, bien aumentando la temperatura, bien aplicando ambas medidas, y el residuo resultante, que contiene predominantemente ácidos sulfónicos toluénicos alquílicos, se neutraliza con una solución cáustica acuosa diluida para formar el mencionado producto detergente de sulfonato sódico dodeciltoluénico.

15 Otros objetos y realizaciones del presente invento, así como una exposición de los métodos y condiciones para realizar el procedimiento de sulfonación aquí ofrecido, se expondrán con mayor detalle en la siguiente descripción del invento.

20 El método aquí ofrecido para sulfonar hidrocarburos aromáticos alquílicos puede aplicarse con especial ventaja a los hidrocarburos de esta clase que contienen un núcleo monocíclico, esto es a los derivados bencenoides alquílicos; y también puede utilizarse en la sulfonación de los hidrocarburos aromáticos alquílicos que contienen un núcleo policíclico, con resultados similares y muy ventajosos. Esta última clase de hidrocarburos, que forman un sulfonato utilizable como detergente, son, por ejemplo, los naftalenos, difenilos,



185215

5 fenantrenos, antracenos alquilados y combinaciones similia-
res en que el grupo alquílico contiene de unos 5 a unos 10
átomos de carbono por grupo, tales como amilmetilnaftaleno
y nonilnaftaleno. Se han obtenido detergentes especial-
mente deseables partiendo de estos hidrocarburos bencenoí-
des alquílicos, que contengan por lo menos dos grupos alquí-
licos nucleares, no más de uno de los cuales es un grupo
alquílico que contiene de unos 9 a unos 18 átomos de carbono
por grupo, y cuyos restantes grupos alquílicos contienen no
10 más de dos átomos de carbono por grupo, y con preferencia
no más de un átomo de carbono por grupo. Es también pre-
ferible, en la producción de sulfonatos bencenoídes alquíli-
cos, que el hidrocarburo bencenoíde alquílico cargado en la
reacción de sulfonación contenga no más de dos sustituyen-
tes alquílicos de cadena corta, y los últimos, si están pre-
sentes, son con preferencia radicales metílicos

15 En la producción de los materiales de carga de
hidrocarburos aromáticos alquílicos del tipo bencenoíde, un
hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno,
20 metiletil-benceno o dietil-benceno, se condensa o alkila
con un agente alquilante que contiene un radical de hidrocar-
buro de alcano que tiene de unos 9 a unos 18 átomos de car-
bono por grupo. En una preparación típica del hidrocarbu-
ro aromático alquílico, puede alquilarse el tolueno con una
25 fracción de hidrocarburos mono-olefínicos, en la cual los
componentes contengan de unos 9 a 18 átomos de carbono por
molécula, en presencia de un agente catalítico adecuado
seleccionado de los catalizadores conocidos generalmente



P. 1948

18 5 2 1 5

en la técnica como catalizadores de alquilación, tales como ácido sulfúrico concentrado, fluoruro de hidrógeno virtualmente anhídrico, un halogenuro de aluminio y similares.

5 Como agentes alquilantes para formar el material de carga de hidrocarburos aromáticos alifáticos a sulfonar, pueden emplearse fracciones deseables de hidrocarburos olefínicos que contengan componentes de olefinas de cadena relativamente recta o sólo ligeramente ramificada, producidos, por ejemplo, por la polimerización de olefinas de peso molecular inferior, tales como propileno, butileno o ambos, derivados hirviendo adecuadamente fracciones recuperadas de productos de petróleo de cracking, tales como una fracción destilada a presión de una operación de cracking térmico, de punto de ebullición de unos 140° a unos 300°C., pero con preferen-
10 cia de unos 170° a unos 240°C. Otro método de preparar hidrocarburos aromáticos alifáticos, adecuados para la producción de detergentes, consiste en condensar un alqueno halogenado, por ejemplo, un xeroseño clorado derivado de un destilado de hidrocarburos de punto de ebullición de unos
15 170 a unos 240°C., con un hidrocarburo aromático deseable en presencia de un reactivo de condensación tal como cloruro aluminico anhídrico. El hidrocarburo aromático alifático deseable se separa por destilación de los productos de reacción de alquilación, condensación o ambas, y una fracción correspondiente a un alquilato que contiene un grupo alifático
20 de unos 9 a unos 18 átomos de carbono por grupo se separa como fracción específica, que en el caso del benceno o del tolueno hierve a temperatura de unos 275° a unos 275°C.



185215

En la investigación, de las técnicas de sulfonación adecuadas se ha observado que la carga de hidrocarburos aromáticos alquílicos, preparada por los procedimientos arriba expuestos, puede sulfonarse sin apreciable desalkilación del material de carga, utilizando un oleum en el cual hay presente trióxido sulfúrico libre (esto es, trióxido sulfúrico presente en cantidades mayores que la combinada en agua en el ácido sulfúrico, H_2SO_4), efectuándose en general la reacción de sulfonación a temperaturas por debajo de unos $20^{\circ}C$. Se observó además, sin embargo, que al utilizar oleum en los cuales el contenido de trióxido sulfúrico era inferior a un 30% aproximadamente, para obtener una sulfonación bastante completa en un solo período de contacto entre el oleum y el hidrocarburo aromático alquílico, se necesitaba un exceso mayor que el necesario para monosulfonar el alquilato. Resultados típicos de la sulfonación de un alquilato de tolueno alquílico utilizando 24% de oleum a temperatura de $15^{\circ}C$, se muestran en el siguiente cuadro.

CUADRO I.

Moles ácido total/mol alquilato	Moles SO_3 libre/mol alquilato	Moles sulfonadas/mol alquilato	Moles ácidos sulfónicos/mol ácido total	Moles ácidos sulfónicos/moles SO_3 libre
0.5	0.14	0.14	0.28	1.00
1.0	0.28	0.52	0.32	1.14
2.0	0.56	0.57	0.28	1.02
3.0	0.84	0.61	0.27	0.97
4.0	1.12	0.90	0.23	0.80
5.0	1.40	0.92	0.18	0.66
7.0	1.96	0.95	0.14	0.49

Los resultados anteriores, en que la sulfonación se



18 5 2 1 5

efectúa con un oleum que contiene 24 % de trióxido sulfúrico libre, aunque superiores a los obtenidos por sulfonación con ácido sulfúrico concentrado que no contiene trióxido sulfúrico libre, indican que para obtener por lo menos una conversión bastante completa (esto es 95% de sulfonación del alquilato), la cantidad de ácido requerida es de unas 7 moles por mol de alquilato, lo cual representa un coste prohibitivo de reactivos cuando se considera sólo desde el punto de vista económico. (La expresión "moles de ácido" en esta memoria representa el número de moles de acidez valorable, y así representa la suma de las moles de trióxido sulfúrico libre y trióxido sulfúrico hidratado o ácido sulfúrico). Para reducir el consumo de ácido por mol de alquilato sulfonado, sería necesario, al emplear 24% de oleum o ácido más débil, operar en la región de conversión parcial, separar el alquilato no sulfonado de la mezcla de reacción de sulfonación, y volverlo al ciclo en el reactor de sulfonación con más ácido fresco. Esta última alternativa evidentemente supone más operaciones de tratamiento, más equipo para el procedimiento y en general es menos económico que un procedimiento en el cual se obtiene una conversión virtualmente completa a base de una sola operación. Es además evidente por los resultados anteriores que se necesita gran cantidad de cáustico para neutralizar el agente sulfonante en exceso, o el último debe separarse de los ácidos sulfónicos producidos por cuidadosa dilución con agua para precipitar el producto de ácido sulfónico del exceso de agente sulfonante diluido. Es también característico de este último método de sulfonación con un



SEP. 1948

185215

oleum de baja concentración, el hecho de que no tiene lugar ordinariamente la separación completa de los ácidos sulfónicos del producto y el agente sulfonante, y cuando se intenta recuperar el agente sulfonante de una solución acuosa diluida del mismo, se necesitan otras operaciones, tales como evaporar el agua de la solución para reconcentrar el ácido sulfúrico. En ambos casos, pues, se consume una cantidad excesiva de ácido y se necesitan periodos de tratamiento adicionales.

Además, en un procedimiento de sulfonación que utiliza como un 24% de oleum y emplea la proporción de oleum y alquilato a que se obtiene mayor eficiencia de consumo de ácido, esto es, a proporciones por debajo de unas 3 moles de ácido por mol de alquilato, resulta sulfonación incompleta y, por razones de economía, el alquilato no convertido debe recuperarse de la mezcla de reacción de sulfonación para volverlo al ciclo. Pero aun en tales condiciones, cuando se vuelve al ciclo alquilato no sulfonado, el límite inferior de consumo de ácido para la conversión completa del alquilato se ha comprobado que está en el campo de unas 3.6 a una 4 moles de ácido por mol de alquilato. Además cuando se utiliza una proporción de ácido total y alquilato que obtiene/ en una sola operación una conversión del alquilato en los correspondientes ácidos sulfónicos de menos de un 95% aproximadamente, el alquilato no sulfonado restante presente en la mezcla de reacción de sulfonación al final de la reacción, si no se separa (por ejemplo, por un procedimiento de extracción, se emulsiona en los ácidos sulfónicos activos en la superficie y hace su aparición final



185215

ocluído en las partículas finales de detergente formadas en la neutralización y subsiguiente desecación de los ácidos sulfónicos, o es arrastrado con ellas. Este último producto que contiene alquilato no sulfonado, cuando se emplea para fines detergentes, exhala un molesto olor a hidrocarburo que hace al producto indeseable, en especial cuando se usa en casa para lavar y cuando se añade agua caliente al detergente y los vapores son inhalados por el usuario.

El oleum que contiene una concentración más alta de 30% de trióxido sulfónico libre, por ejemplo un oleum de 60%, cuando se emplea directamente para efectuar la sulfonación en ausencia de un diluyente aumenta el rendimiento de ácidos sulfónicos obtenibles por mol de ácido total presente en el reactor, como se indica en el cuadro siguiente (para oleum de 60%):

C U A D R O I I

Moles ácido total/mol alquilato	Moles sulfonadas /mol alquilato
1.0	0.29
2.0	0.74
3.0	0.83

Es evidente por las observaciones anteriores que es apreciable el aumento de rendimiento de ácido sulfónico del alquilato que acompaña a un aumento de unos 35% en la cantidad de trióxido sulfónico libre presente en el agente sulfonante, y se cree que da por resultado un aumento simultáneo en la cantidad de productos de descomposición del alquilato y

14 SEP



18 5 2 1 5

5 la formación de breas, resinas, y otros productos indeseables secundarios. Además, el producto, cuando se utiliza un oleum muy concentrado en ausencia de un diluyente, contiene más cuerpos coloreados indeseables, y la detergencia del producto resultante es considerablemente menor que la óptima de los 5 detergentes de esta clase, lo cual se debe probablemente a reacciones extrañas que tienen lugar durante la reacción de sulfonación, tales como oxidación o disociación de porciones o de la totalidad del grupo alquílico de cadena larga del alki- 10 lato, y más particularmente de alquilatos de tolueno alquílicos, dando por resultado productos detergentes definitivos que tienen menos poder limpiador y más bajas actividades superficiales.

15 Ahora se ha descubierto, y estos descubrimientos forman la base del presente invento, que pueden emplearse un oleum muy concentrado para sulfonar hidrocarburos aromáticos alquílicos y obtener detergentes de alta calidad y prácticamente sin color en cantidades correspondientes a rendimientos 20 virtualmente cuantitativos de los ácidos sulfónicos resultantes, cuando el oleum se pone en contacto con el alquilato en presencia de un diluyente adecuado del carácter arriba definido y que luego se expandirá más especialmente. En presencia del diluyente, y cuando se utiliza un agente sulfonante que 25 contiene por lo menos 50% de trióxido sulfúrico libre, manteniendo condiciones de sulfonación reguladas, la proporción del rendimiento de ácidos sulfónicos producidos por mol de trióxido sulfúrico libre cargado se aproxima a 1 cuando aumenta la concentración del agente sulfonante. Así cuando se emplea un



948

18 5 2 1 5

oleum enriquecido en trióxido sulfúrico, en por lo menos 30% o más de peso, la cantidad total de ácido requerida para la conversión completa en un sólo período de contacto se reduce considerablemente en comparación con los métodos de sulfonación en que se utiliza un oleum, pero no un diluyente en la mezcla de reacción de sulfonación. Las ventajas de este procedimiento resultan inmediatamente visibles, porque la separación del ácido no usado del producto de ácido sulfónico en la mezcla de reacción de sulfonación resulta innecesaria, y toda la mezcla de ácido sulfonante y ácido sulfónico puede neutralizarse directamente sin separación intermedia de agente sulfonante en exceso o de alquilato no convertido. Además, no se necesitan cantidades excesivas de cáustico para neutralizar la mezcla de reacción de sulfonación, porque no está presente en ella gran exceso de ácido sulfúrico. Los resultados obtenibles utilizando un oleum muy concentrado para efectuar la sulfonación en presencia de un diluyente, se representan en el cuadro III.

C U A D R O III.

20 Sulfonación de un hidrocarburo aromático alquílico con oleum de 60% en presencia de bióxido sulfurico como diluyente a temperatura de 5°C.

Moles oleum 60%/mol alquilato	Moles SO ₂ libre/mol alquilato	Moles ácido sulfónico formado/mol alquilato	Moles ácido sulfónico formado/mol ácido total	Moles ácido sulfónico formado/mol SO ₂ libre
1.0	0.65	0.62	0.62	0.96
1.4	0.91	0.95	0.68	1.04
1.8	1.17	0.99	0.55	0.85
2.4	1.56	0.99	0.41	0.63

Los resultados indicados en el anterior cuadro III



185215

demuestran que el 95% del alquilato puede convertirse en los correspondientes ácidos sulfónicos cuando sólo se usan 1.4 moles de ácido total, correspondiendo a 0.91 moles de trióxido sulfúrico libre, y puede obtenerse conversión virtualmente cuantitativa (99%) utilizando sólo 1.8 moles de oleum de 60% por mol de alquilato cargado correspondiendo a 1.17 moles de trióxido sulfúrico libre. Es también evidente que cualesquiera cantidades en exceso de la última mencionada, y especialmente cantidades correspondientes a más de 1.3 moles de trióxido sulfúrico libre (equivalentes a 2 moles de oleum de 60%) por 1 mol de alquilato, sólo se utilizan para efectuar la sulfonación ulterior, aunque en algunos casos pueden emplearse con ventaja, -y aquí se propone hacerlo-, proporciones de agente sulfonante y alquilato correspondientes a proporciones molares de trióxido sulfúrico libre e hidrocarburo hasta 1.6:1. Los resultados prácticamente cuantitativos obtenidos por el procedimiento anterior deben compararse con los resultados obtenidos al utilizar oleum de 24% en ausencia de un diluyente, cuando se obtuvo 95% de conversión a una proporción molar de ácido total y alquilato de 7, y donde sólo se obtuvo una conversión de 57% a un consumo de ácido de 2 moles del mismo por mol de alquilato. Aunque los resultados anteriores se basan en una operación en la cual la carga se pone en contacto continuo con el oleum, se han obtenido resultados similares con otros disolventes y en un tipo de operación de tandas.

En el presente procedimiento, el trióxido sulfúrico libre en cualquiera de sus varias modificaciones físicas puede.



185215

usarse por sí mismo como agente sulfonante. Así las formas α y β de trióxido sulfúrico, que son normalmente sólidas a las temperaturas de funcionamiento aquí especificadas, y el trióxido sulfúrico γ , la forma normalmente líquida del reactivo, son utilizables para sulfonar hidrocarburos aromáticos alquílicos en presencia del diluyente inerte para efectuar conversión aproximadamente cuantitativa de la carga a proporciones molares de trióxido sulfúrico y alquilato tan bajas como 1.1:1 aproximadamente. Aunque pueden emplearse proporciones mayores de trióxido sulfúrico y alquilato en esta realización según el presente invento, no se utilizan cuantitativamente en la mezcla de reacción de sulfonación cantidades de trióxido sulfúrico muy en exceso de la mencionada proporción molar 1.1:1, porque tienden a la polisulfonación, que en general se considera indeseable, especialmente en la sulfonación de hidrocarburos aromáticos alquílicos para formar intermediarios de-
tergentes.

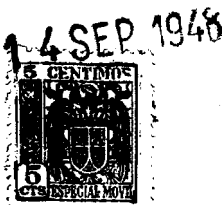
Los ventajosos resultados que se obtienen cuando se utiliza un agente sulfonante que contiene por lo menos 30% de trióxido sulfúrico libre, tal como un oleum altamente concentrado en presencia del diluyente inerte en condiciones sulfonantes selectivas, se creen debidos, por lo menos en parte, al efecto de dispersión del diluyente sobre el oleum, cuando se pone en contacto con el alquilato a sulfonar. Cuando el oleum se carga en un reactor de sulfonación que contiene el alquilato en ausencia de un diluyente, el contacto directo del oleum con el alquilato parece dar por resultado altas temperaturas locales que tienen tendencia a efectuar la disociación



185215

de los grupos alquílicos de cadena larga y el alquilato, y también a efectuar la oxidación y la polimerización por lo menos parcial de los fragmentos olefínicos resultantes de la disociación. El efecto de la polimerización es formar productos resinosos y alquitranados que tienen un color indeseable, y formar materiales orgánicos insolubles en agua que son arrastrados con el producto detergente final, y que comunican un tacto pegajoso al detergente, lo mismo que a los objetos lavados en sus soluciones acuosas. Además, los ácidos sulfónicos producidos por material de carga aromático alquílico desalquilado son de inferior detergencia, y como se mezclan con el producto final, la detergencia total de este último resulta más baja. En presencia del diluyente, por otra parte, el oleum y el alquilato se dispersan de manera que la reacción se realiza más suavemente, y porciones relativamente más pequeñas del alquilato se ponen en contacto con el agente sulfonante inmediatamente después de introducir este último en la mezcla de alquilato y diluyente. Además, como es deseable que el diluyente sea una combinación inerte de bajo punto de ebullición, el aumento de temperatura resultante de la sulfonación vaporiza una parte del diluyente, y el resultante enfriamiento o auto-refrigeración separa el calor de la reacción de sulfonación, y mantiene la temperatura de reacción a nivel virtualmente constante, eliminando así las altas temperaturas locales que se encuentran en ausencia del diluyente.

El producto neutralizado de los ácidos sulfónicos formados en la reacción de sulfonación se mezcla ordinariamente,



antes de utilizarlo, con ciertas sales inorgánicas que tienden a aumentar la actividad del detergente. Una de las clases preferidas de sales utilizables para este propósito, que en la técnica se llaman sales "formadoras", son los sulfatos metálicos alcalinos como los formados neutralizando ácido sulfúrico con un hidróxido de metal alcalino. En la preparación de la composición detergente final que contiene la sal constructora más el sulfonato aromático alquílico, puede seguirse el procedimiento de neutralizar la mezcla de reacción de ácido sulfónico y agente sulfonante recuperada del período de sulfonación, y convertir luego el agente sulfonante en exceso en la sal de sulfato del agente neutralizante. En la práctica, es deseable formar lo menos posible de sales de sulfato por neutralización, porque las sales de esta clase compradas son más baratas que las obtenidas neutralizando el ácido sulfúrico con un agente neutralizador. Sin embargo, por medio del presente procedimiento es posible cargar con estas mezclas de oleum y alquilato el reactor de sulfonación, de manera que la mezcla de sulfonación final, al neutralizarse, contenga una proporción de sal de sulfato para alquilar sulfonato aromático con un apreciable campo de variabilidad. En una preparación típica de una composición detergente por el procedimiento arriba esbozado, se emplea hidróxido sódico para neutralizar la mezcla de reacción de sulfonación; el cuadro IV representa el método de obtener proporciones adecuadas de agente sulfonante y alquilato para formar una mezcla de reacción de sulfonación que, neutralizada con hidróxido sódico como agente neutralizante, forma una mezcla



1948

185215

de sulfato sódico y sulfonato aromático alquílico sódico en proporciones variables, como se indica en la cuarta columna del cuadro:

C U A D R O IV.

Composición de oleum, $SO_3\%$	Por ciento H_2SO_4 correspondiente al oleum	Moles ácido total/mol alquilato	% peso de sulfato sódico en la mezcla de sulfonato sódico aromático alquílico y sulfato sódico (2)
30	106.75	2.9	42.7
40	109	2.22	52.4
50	111.25	1.82	24.5
60	113.5	1.55	17.7
65	114.6	1.44	14.7
80	118	1.20	7.3

2 Calculado a base de reacción de 100 % de alquilato.

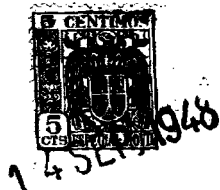
5 Cuando se desea una proporción mayor de sal constructora y sulfonato aromático alquílico en la composición detergente final, puede añadirse más sal constructora desde una fuente extraña a la mezcla de neutralización. Este procedimiento permite producir en medida económica composiciones detergentes en las cuales la proporción preferida de peso de sal constructora y sulfonato está comprendida en el campo aproximado de 1.1:1 a 3:1 de sal constructora y sulfonato.

15 El diluyente aquí especificado para utilizarlo en la mezcla de reacción de sulfonación se caracteriza más específicamente como una sustancia normalmente líquida o licuable, que es esencialmente inerte en las condiciones de sulfonación empleadas para sulfonar el alquilato, y que puede ser vaporizada de la mezcla de reacción de sulfonación a temperaturas próximas a la de dicha sulfonación. Así el diluyente puede ser



185215

una sustancia que hierva normalmente a temperatura aproximadamente igual a la de reacción de sulfonación deseada o por debajo de ella, o puede ser un material que pueda ser inducido por una regulación de presión adecuada a hervir a temperatura aproximadamente igual o menor que la de reacción de sulfonación deseada, de manera que en cualquier caso puede retenerse en la fase líquida en la mezcla de reacción de sulfonación regulando la presión de la misma. Los diluyentes preferidos son los hidrocarburos parafínicos inertes que contienen por lo menos 3 átomos de carbono por molécula y no más de unos 8 átomos de carbono por molécula, tales como propano, butano, pentano licuados y sus isómeros, homólogos o mezclas de los mismos, que hierven a temperaturas y presiones tales que los hidrocarburos pueden utilizarse en calidad de refrigerante interior cuando se evaporan a la deseada temperatura de sulfonación. También pueden usarse cicloparafinas no reactivas, esto es, las de las series de ciclopentano o ciclohexano que hierven en el mismo campo. Otra clase de combinaciones utilizables como diluyentes incluyen los hidrocarburos mono- o poli-halogenados que contienen no más de 8 átomos de carbono por molécula, tales como los hidrocarburos fluorados, clorados, bromados, o unos y otros, representados, por ejemplo, por combinaciones tales como tricloroetano, hexaclorociclohexano, "freon" (diclorodifluorometano), o un hidrocarburo halogenado en el cual todos los átomos de halógeno del análogo hidrocarbonado son reemplazados por átomos de halógenos tales como los fluorocarbonos, representados, por ejemplo, por tetracloruro, perfluoropropano y perfluorobutano. Un



185215

diluyente inerte especialmente deseable es butano normal o una mezcla de los diversos butanos, propano, o ambos, que hierven a temperaturas de unos -15° a unos 0°C . a la presión atmosférica. Otro diluyente preferido está representado por los fluorocarbonos que contienen hasta unos 5 átomos de carbono por molécula, tales como perfluoropropano y perfluorobutano. Los citados diluyentes preferidos pueden separarse fácilmente del producto de reacción de sulfonación después de terminada ésta, y se recuperan fácilmente extrayendo a bomba los vapores de la operación de separación y enviándolos a un condensador que funciona a presiones superiores a la presión del vapor del diluyente a la temperatura de sulfonación.

Las condiciones de funcionamiento mantenidas en el reactor de sulfonación se determinan por el tipo de combinación aromática alquílica sometida a la misma. Para la mayoría de los hidrocarburos aromáticos alquílicos, y especialmente para los materiales de carga bencenoides alquílicos, la temperatura de sulfonación se mantiene con preferencia de unos -20°C . a unos $+20^{\circ}\text{C}$., con preferencia de -10° a $+15^{\circ}\text{C}$., y, como antes se ha indicado, la presión ambiente sobre la mezcla de reacción de sulfonación se mantiene a un valor suficiente para mantener en la fase líquida por lo menos una porción del diluyente inerte presente en la mezcla de reacción, aunque dichas presiones se mantienen también deseablemente a tal valor que se evapore el diluyente y ofrezca un enfriamiento evaporativo cuando la mezcla de reacción de sulfonación tiende a rebasar la temperatura deseada. En el caso del butano, por



1948

18 5 2 1 5

ejemplo, la reacción de sulfonación puede realizarse virtualmente a la presión atmosférica cuando la temperatura se mantiene a unos 0°C. En general bastan períodos de reacción de unos 5 a unos 45 minutos para efectuar la sulfonación virtualmente completa de la carga aromática alquílica, siendo el tiempo preferido de reacción de unos 15 a unos 20 minutos. La proporción del volumen del diluyente líquido y del material de carga de alquilato mantenida en el reactor de sulfonación durante la reacción de esta, depende un tanto del diluyente especial empleado, y se mantiene en el campo de unos 1.6:1 a unos 5:1 en el caso de butano como diluyente, calculándose la proporción del volumen a base de que los dos componentes se encuentren en estado líquido. En general se prefiere mantener una proporción de más de 1.5-2 volúmenes líquidos de diluyente inerte por un volumen líquido de alquilato, para asegurar, no sólo que se tenga suficiente diluyente para la vaporización durante la reacción, para conseguir las deseadas ventajas de auto-refrigeración arriba mencionadas, sino también retener suficiente diluyente en fase líquida para conseguir los efectos diluyentes también mencionados arriba. Las proporciones varían para cada diluyente especificado, dependiendo del valor del calor de vaporización de cada uno. Además, a la mencionada proporción preferida, la cantidad de diluyente a evaporar de la mezcla de reacción de sulfonación después de terminada la reacción de sulfonación no es excesiva; no requiere grandes cantidades de calor para efectuar la evaporación del diluyente de la mezcla de reacción de sulfonación y no exige un servicio excesivo del compresor para volver a licuar el diluyente vaporizado.



Ep. 1948

18 5 2 1 5

El presente procedimiento puede realizarse por tandas o en funcionamiento continuo, aunque se prefiere en general este último porque todos los factores presentes en la operación pueden mantenerse virtualmente en equilibrio durante el procedimiento. En un método continuo típico de funcionamiento, el diluyente aquí mencionado puede añadirse al alquilato en la proporción deseada; enfriarse o calentarse a la deseada temperatura de reacción de sulfonación, y luego ponerse en contacto con el oleum para realizar esta última, mezclándose los diferentes materiales de carga en una corriente continua de los mismos. Durante la reacción, la mezcla puede agitarse con un dispositivo adecuado, por ejemplo paletas giratorias o mezcladores de tabique, para obtener el deseable contacto íntimo entre los reactivos y el diluyente cargados en el procedimiento. Después del deseado período de contacto, la mezcla puede trasladarse a una torre de disociación adecuada que funciona a más altas temperaturas, o más a bajas presiones, o a unas y a otras, que el reactor de sulfonación, para separar el diluyente de los restantes productos de la reacción de sulfonación. El residuo de la operación de disociación, que comprende ácidos sulfónicos aromáticos alquílicos, y el agente sulfonante restante no consumido durante la reacción de sulfonación pueden cargarse directamente en un tanque de neutralización o pueden diluirse previamente con agua para controlar mejor la temperatura.

El procedimiento de este invento se ilustra además en el siguiente ejemplo, que especifica las deseadas condiciones de reacción con arreglo a las realizaciones específicas



5 SEP. 1948

18 5 2 1 5

del invento. El ejemplo no debe interpretarse como limitativo del invento en ninguno de sus amplios aspectos.

E J E M P L O .

5 Se preparó una composición detergente de sulfonato aromático alifático que contenía un componente detergente, del cual la mayor proporción era sulfonato de dodeciltolueno y sodio, y que contenía también sulfato sódico como sal constructora, por una serie de pasos de reacción que comprendían la alquilación continua de tolueno con una fracción tetramera
10 de propileno, la sulfonación de una fracción seleccionada del alquilato de tolueno con un oleum a 65 % según el método aquí expuesto, la neutralización de la mezcla resultante de la reacción de sulfonación, la mezcla de la solución acuosa así formada con sulfato sódico para aumentar la concentración
15 de este último componente hasta su proporción óptima, y la desecación de la composición acuosa resultante de sal detergente y sal constructiva. La serie de operaciones sucesivas de reacción se describe como sigue:

A l k i l a c i o n .

20 Un tolueno de grado industrial de 97 % de pureza se mezcló continuamente con una fracción tetramera de propileno que hervía de unos 170° a unos 225°C, producida por polimerización de una fracción de propano-propileno sobre un "catalizador de ácido fosfórico sólido" (esto es, un catalizador
25 formado calcinando una mezcla de kieselguhr y ácido pirofosfórico) regulándose las proporciones de paso de las respectivas corrientes de hidrocarburo para dar una proporción molar



948

185215

de aromático/olefina de unos 7. La mezcla resultante se cargó en un autoclave de alquilación a una velocidad media de 466.7 ml./hr. y en él se puso en contacto con ácido sulfúrico para efectuar la alquilación del tolueno con las olefinas contenidas en la fracción tetrámera de propileno. Nuevo ácido sulfúrico de concentración de 98.5 % de H_2SO_4 cargado en el autoclave a proporción de 44.4 ml/hr. se mezcló con ácido usado al ciclo cargado en proporción de 121.2 ml./hr. y la mezcla de ácidos resultante se puso en contacto con la carga de hidrocarburo a la presión atmosférica y a la temperatura de $2.5^\circ C$., con agitación, durante un período de tiempo total de 30 minutos. La corriente de salida de los productos de reacción del reactor de alquilación se dejó en reposo para que sus hidrocarburos se separaran del ácido de alquilación usado. La capa de hidrocarburos superior decantada de la mezcla se lavó con agua y se fraccionó. Una fracción que hervía de unos $275^\circ C$ a unos $345^\circ C$., y que representaba la fracción de alquilato de tolueno a utilizar para la producción de detergentes, y el exceso de tolueno, se separaron como fracciones individuales, y la última fracción de tolueno se volvió al ciclo en el reactor de alquilación. El producto alquilado se formó a razón de 1.332 kg. por kg. de olefina cargada.

Sulfonación.

Un volumen de alquilato de tolueno preparado como arriba se describe se disolvió en 1.6 volúmenes de n-butano, manteniéndose la temperatura a unos $0^\circ C$., permitiendo que el



1948

185215

butano refluiera a un condensador de hielo seco. La mezcla se agitó rápidamente mientras se introducían gradualmente en ella 1.8 moles de oleum de 65% por mol de alquilato, correspondiendo a 1.25 moles de trióxido sulfúrico libre por mol de alquilato. Al añadirse el oleum, el n-butano reflu-
5 yó y mantuvo la temperatura de la mezcla prácticamente constante, a unos 0°C. El oleum se añadió durante un período de unos 15 minutos por mol de alquilato, y después de la adición del oleum la mezcla resultante se agitó 30 minutos más.

10 Una determinación de la cantidad de alquilato no sulfonado en la mezcla de reacción de sulfonación por extracción de la misma con pentano y evaporación del pentano extrayente, indicó que 99 % del alquilato sufrió sulfonación. La mezcla de reacción de sulfonación se introdujo en una columna frac-
15 cionante a temperatura de unos +10°C., donde el butano se destiló por encima y se condensó para volver al ciclo. El residuo, después de evaporización de su diluyente de n-butano, se diluyó con 0.5 volúmenes de agua por volumen de mezcla de ácido, y la solución resultante se mezcló con una solución
20 acuosa al 20 % de hidróxido sódico hasta que se obtuvo un pH aproximado de 7. La proporción de sulfato sódico y de sulfonatos de tolueno alifáticos sódicos en la solución acuosa de sales neutras fué aproximadamente una parte de sulfato sódico por tres partes de peso de las sales de sulfonato sódico.

25 Esta proporción se aumentó a dos partes de peso de sulfato sódico por una parte de peso de sal de sulfonato sódico para formar una solución en la cual el porcentaje de sulfato sódico total y sólidos totales era 66%, disolviendo un sulfato sódico adicional en la solución de sales neutras.



E.P. 1948

185215

Desecación.

La solución acuosa de sales preparadas por el procedimiento de neutralización y mezcla arriba descrito se cargó en un aparato de desecación de pulverización a temperatura de unos 100°C. para evaporar el agua de la misma y formar partículas virtualmente esféricas de composición detergente. Se introdujo en la cámara secadora de pulverización aire a temperatura de unos 300°C. en contracorriente con la solución pulverizada de sales de composición detergente, dando por resultado la formación de partículas secas de forma esférica de dicha composición, de tamaños comprendidos entre unas 100 y unas 180 mallas (de unos 0.15 a unos 0.08 mm. de diámetro). La composición resultante, al disolverla en agua 60°C. tenía una detergencia superior al estearato sódico, ensayada en condiciones similares.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 17 de septiembre de 1947, bajo el número 774.659, se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:



948

185215

5 19.- Un procedimiento de sulfonar un hidrocarburo aromático alifático, que comprende: poner el hidrocarburo en contacto con un agente sulfonante que tenga por lo menos 30% de peso de trióxido sulfúrico libre, siendo la proporción de este agente y el hidrocarburo correspondiente a por lo menos 10 0.8 y no más de unas 1.6 moles de trióxido sulfúrico libre por una mol de hidrocarburo, y en presencia de un diluyente inerte compuesto esencialmente de por lo menos un miembro del grupo formado por los hidrocarburos parafínicos y ciclopara- 10 fínicos inertes de por lo menos 3 y no más de 8 átomos de carbono por molécula, y por los hidrocarburos halogenados inertes de no más de 8 átomos de carbono por molécula; efectuar la reacción de sulfonación durante dicho contacto mientras se mantiene por lo menos una porción del diluyente en la fase 15 líquida en la mezcla de reacción, y luego separar el diluyente inerte de los productos de la reacción de sulfonación.

20 20.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, caracterizado además porque el hidrocarburo aromático alifático se pone en contacto con un oleum que contiene por lo menos 30 % de peso de trióxido sulfúrico libre, siendo la proporción de dicho oleum con el hidrocarburo correspondiente a entre 0.8 y 1.6 moles de trióxido sulfúrico libre por mol de hidrocarburo.

25 25.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 19, caracterizado además porque el hidrocarburo aromático alifático se pone en contacto con un oleum que contiene por lo menos 60 % de peso de trióxido sulfúrico libre, siendo la proporción del oleum y el hidrocarburo correspondiente



1948

18 5 2 1 5

a por lo menos 0.9, y no más de unas 1.3 moles de trióxido sulfúrico libre por mol de hidrocarburo.

5 4º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado además porque el hidrocarburo aromático alquílico se pone en contacto con un agente sulfonante consistente esencialmente en trióxido sulfúrico, en la proporción aproximada de 1.1 moles del agente por mol del hidrocarburo.

10 5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado además porque la sulfonación se realiza a temperatura comprendida entre -20°C . y $+20^{\circ}\text{C}$.

15 6º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 5º, caracterizado además porque la temperatura de reacción de sulfonación deseada entre -20° y $+20^{\circ}\text{C}$. se mantiene por auto-refrigeración de la mezcla de reacción vaporizando en ella una porción controlada del diluyente inerte durante la reacción.

20 7º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizado además porque un hidrocarburo bencénico alquílico que contiene un grupo alquílico de cadena larga, con de 9 a 18 átomos de carbono aproximadamente, se somete a la reacción de sulfonación.

25 8º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 7º, caracterizado además porque una mezcla de un hidrocarburo bencénico alquílico y un diluyente líquido inerte, compuesto esencialmente de un hidrocarburo parafínico de entre 3 y 8 átomos de carbono por molécula, se



EP. 1948

185215

pone en contacto con un agente sulfonante que comprende por lo menos 60 % de peso de trióxido sulfúrico libre, siendo la proporción de dicho agente con la mezcla correspondiente a por lo menos 0.9 y no más de unas 1.3 moles de trióxido sulfúrico libre por mol de hidrocarburo bencénico alquílico; dicho contacto se mantiene a una presión a la cual una porción controlada del hidrocarburo parafínico se vaporiza a una temperatura deseada comprendida entre -10° y $+15^{\circ}\text{C}$, de manera que se efectúa la auto-refrigeración de la mezcla de reacción de sulfonación, la reacción se termina después de la sulfonación de por lo menos 95 % de dicho hidrocarburo bencénico alquílico, y la porción no vaporizada del hidrocarburo parafínico se vaporiza luego del producto de sulfonación.

9.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 8^o, caracterizado además porque el hidrocarburo aromático alquílico se sulfona en presencia de más de 1.5 volúmenes (medidos como líquido) del diluyente inerte por volumen del hidrocarburo.

10.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 9^o, caracterizado además porque el hidrocarburo aromático alquílico se mezcla con un diluyente inerte compuesto esencialmente de butano líquido en proporción de un volumen del hidrocarburo aromático alquílico por entre 1.6 y 5 volúmenes de butano, y la mezcla líquida resultante se somete al tratamiento de sulfonación.

11.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1^o y 3^o, caracterizado porque un hidrocarburo bencénico



185215

alkílico se sulfona de manera continua mezclando una corriente del hidrocarburo bencénico alílico líquido con una corriente de butano líquido, introduciendo las corrientes mezcladas en una zona de reacción, y simultáneamente introduciendo en dicha zona una corriente de oleum que contiene por lo menos 60 % de peso de trióxido sulfúrico libre en proporción correspondiente a entre 0.9 y 1.5 moles de trióxido sulfúrico libre por mol del hidrocarburo bencénico alílico que se suministra a dicha zona, manteniendo los materiales en la zona de reacción en estado de agitación y controlando la temperatura de reacción de la citada mezcla entre -10° y $+15^{\circ}\text{C}$. regulando la presión sobre la misma de manera que el butano se vaporice de la mezcla de reacción en proporción que disipe el calor de la reacción de sulfonación; controlando la proporción de butano y de hidrocarburo bencénico alílico en la corriente de mezcla de hidrocarburo que entra en la zona de reacción de manera que entre 0.5 y 3.5 volúmenes de butano sean retenidos en estado líquido en la mezcla de reacción por cada volumen de hidrocarburo bencénico alílico; descargando continuamente los productos de reacción de la zona de ésta en una zona fraccionante donde el butano líquido residual se vaporiza, y el butano vaporizado se separa de los restantes productos líquidos de la reacción de sulfonación, y estos últimos se recuperan mientras los vapores de butano separados se retiran de la zona fraccionante y luego se comprimen y enfrían, licuándolos así para su uso ulterior.

129.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 11^o, caracterizado además, porque



1948

18 5 2 1 5

un tolueno alquílico que contiene de 9 a 18 átomos de carbono en el grupo alquílico unido a la molécula de tolueno, se sulfona a temperatura comprendida entre -10° y +15°C.

5 13°.- Un procedimiento para sulfonar un hidrocarburo aromático alquílico virtualmente como se describe en la Memoria anterior.

14°.- Un procedimiento para la sulfonación de hidrocarburos aromáticos alcohólicos.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Entre líneas -que obtiene- Vale-.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas por una sola cara.

Madrid 4 SEP. 1948

P. A.
Alberto de Elizaburu
Pot. Ródez

15