

2577

OG. 14.104.-MI



PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SALES SULFONADAS DE COLOR CLARO DE ALCARILOS "

Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, entidad estadounidense,
domiciliada en 1000 South Pine Street, PONCA CITY,
Oklahoma, U. S. A.

Inventores: Mr. Oliver Carl Kerfoot y Mr. Thomas Eugene Howell.



Esta invención concierne a la preparación de sales sulfonadas de n-alcarilos solubles en agua en una forma que muestran unas características de color muy mejoradas. Más particularmente se refiere a una técnica de purificación adaptada singularmente para separar los precursores de color de los n-alcarilos antes de su conversión en derivados del ácido sulfónico mediante la sulfonación con trióxido de azufre. Específicamente, la presente invención concierne a la purificación de una fracción de un alquilbenceno derivada mediante la alquilación de un exceso de benceno con una parafina lineal detergente parcialmente clorada, o mezcla de ella, y tratando dicha fracción con ácido sulfúrico.

Es bien conocido como se preparan surfactantes altamente efectivos, solubles en agua, mediante la sulfonación, bien sea con oleum o con trióxido de azufre, de los alquilatos detergentes obtenidos por la alquilación de un cuerpo aromática en exceso, generalmente benceno, con una olefina que tenga de 12 a 15 átomos de carbono, aproximadamente. Actualmente la técnica se encuentra muy adelantada en la preparación de este tipo de surfactante, particularmente en lo concerniente a las técnicas de obtención de productos relativamente puros cuyo color se aproxima mucho al blanco. En tanto que una decoloración moderada de los sulfonatos de alquilbenceno no tiene un efecto apreciable sobre sus propiedades de actividad en las superficies, un buen color para tales productos se ha convertido, sin embargo, en un requerimiento esencial por parte de los fabricantes o formulistas de detergentes en los que éstos surfactantes son prevalentemente empleados. El procedimiento de purificación generalmente empleado en la preparación de sales sulfonadas de color claro de los surfactantes anteriormente descritos, consiste en



el tratamiento de la mezcla cruda de la reacción de alquilación, de la que se han separado los catalizadores agotados, con ácido sulfúrico concentrado antes de recuperar una fracción adecuada del alquilato para su conversión en sus derivados del ácido sulfónico.

5.

Los surfactantes de la técnica anterior descritos anteriormente en forma general, aún mostrando excelentes propiedades en muchos aspectos tienen, no obstante, el inconveniente de que son tenazmente resistentes a la acción biodegradatoria. Esta deficiencia es atribuible a la configuración estructural del agente olefínico alquilador particular empleado, casi exclusivamente, en la preparación de estas sustancias.

10.

Tales olefinas son obtenidas por la polimerización de propileno a tetrámero o pentámero. La inherente configuración ramificada asociada con estos polímeros hace que alquilato preparado con ellos sea altamente resistente a su asimilación por las bacterias en los procesos normales de eliminación de desechos.

15.

Más bien recientemente, los fabricantes de surfactantes solubles en agua han concentrado sus esfuerzos en la creación de métodos adecuados para la preparación de duplicados biodegradables de los antes descritos surfactantes duros. Ha sido observado que si la parte alquilo del alquilbenceno es lineal o esencialmente lineal en su naturaleza, dichas sustancias están sometidas a una degradación relativamente rápida

20.

en los procesos biológicos convencionales. Un método adecuado que ha sido propuesto para la preparación de alquilatos detergentes blandos implica inicialmente la cloración parcial de una parafina de cadena recta $C_{10}-C_{15}$ ó una mezcla de la misma para rendir un producto de cloración que contenga una cantidad

25.

pequeña de cloruros de alquilo compuestos esencialmente de isó-

30.



meros monocloro. Productos de cloración adecuados para este fin pueden ser obtenidos rápidamente haciendo reaccionar de 0,1 a 0,4 mols de cloro por mol de parafina observando las condiciones de cloración convencionales. Además, y de acuerdo con este

5. método recién desarrollado, no se ha encontrado factible la separación del cloruro alquilo contenido en el producto de cloración y, en consecuencia, el producto total de alquilación es utilizado como la materia alquiladora. Después de una alquilación efectiva, la parafina no usada es re-ciclada y el alquilato resultante recuperado y sulfonado para dar el surfactante

10. biológicamente blando.

En nuestras investigaciones dirigidas a la preparación de surfactantes biológicamente blandos en línea con el método anteriormente descrito, hemos encontrado que la mezcla

15. cruda de la reacción de alquilación, después de su tratamiento con ácido sulfúrico concentrado en forma análoga al procedimiento empleado durante muchos años en la preparación de las versiones duras de estos materiales, proporcionaba un alquilato que, después de la sulfonación con oleum, rendía unos derivados del ácido sulfónico que tenían un color incluído en las

20. especificaciones comerciales. Sin embargo, al intentar convertir el alquilato así tratado en sus derivados del ácido sulfónico por medio de la sulfonación con trióxido de azufre, pudo observarse que los ácidos sulfónicos resultantes, así como sus

25. sales solubles en agua, exhibían un inesperado y objetable grado de coloración.

El espectro ultravioleta de las n-alcarilos que rendían derivados sulfonados de mal color al ser sulfonados con trióxido de azufre mostraron más bien unas fuertes bandas de

30. absorción a 322, 368 y 388 μ . Se cree que la banda inferior



es indicativo de la presencia de naftalenos alquil-sustituidos; mientras que las bandas más altas parecen indicar la presencia de alquil antracenos. Estas impurezas son, en su mayor parte, falta en alquilatos derivados de los agentes alquiladores ole-
5. fínicos. Presumiblemente, la naturaleza de la reacción producida al emplear haluros de alquilo como agente alquilador, da lugar a la formación de estas impurezas policíclicas. Una investigación más profunda reveló que estas particulares impurezas policíclicas son la causa del mal color que muestran los
10. derivados sulfónicos obtenidos por la vía de sulfonación con trióxido de azufre. No hay una explicación pausable del porque estas impurezas no contribuyen a dar mal color cuando se emplea oleum como agente sulfonador.

En nuestros intentos iniciales de desembarazar los
15. n-alcarilos de estos precursores policíclicos de color, las condiciones para el tratamiento de la mezcla cruda de reacción de alquilación con ácido sulfúrico, fueron variadas, especialmente con vistas a incrementar la cantidad de ácidos sulfúricos concentrado en relación con el peso de alquilato
20. crudo así tratado. No se obtuvo mejora apreciable con este experimento ni aún cuando se emplearon relaciones comercialmente impracticables entre el ácido sulfúrico y la mezcla cruda de reacción de alquilación.

Sin embargo, y sorprendentemente, si esta mezcla
25. cruda de reacción de alquilación era fraccionada para que rindiera una mezcla de hidrocarburos compuesta predominantemente de bencenos monoalquilo, el subsiguiente tratamiento de esta fracción con ácido sulfúrico concentrado eliminaba esencialmente todos los compuestos policíclicos antes mencionados
30. contenidos en la misma, según se evidenció por el análisis



espectros cópico con rayos ultravioleta, resultados que fueron corroborados también por el hecho de que fue posible preparar sulfonatos con excelente color utilizando la sulfonación con trióxido de azufre.

5. De acuerdo con ésto, la presente invención proporciona la recuperación de una fracción de alquilatos grado-detergente preparados por la alquilación de un exceso de benceno con una parafina lineal $C_{10}-C_{15}$ parcialmente clorada, en presencia de cloruro de aluminio, y poniendo en íntimo contacto tal fracción con ácido sulfúrico concentrado durante un tiempo suficiente para la separación eficiente de ciertos precursores de color, los cuales, según se dijo antes, dan lugar a derivados del alquilado que presentan un color deficiente cuando la sulfonación se realiza con trióxido de azufre.
- 10.
- 15.

En la práctica de esta invención, la concentración del ácido sulfúrico puede variar entre el 85 y el 100 por ciento. La concentración preferida para la solución de ácido sulfúrico, es de un 97.0 por ciento, aproximadamente. Pueden usarse ácidos con mayor fuerza que la máxima indicada; sin embargo, tales ácidos tienden a crear problemas de emulsión en el tratamiento subsiguiente del alquilato con objeto de eliminar todos los componentes acídicos.

20.

La cantidad de ácido sulfúrico para el tratamiento de acuerdo con esta invención puede variar desde el 1 al 25, aproximadamente, de porcentaje en peso con respecto al peso del alquilato tratado. Las cantidades preferidas varían desde un 2 a un 5 por ciento sobre la base antedicha. Las temperaturas aplicables para la realización del tratamiento de purificación con ácido sulfúrico varían de 15° a $75^{\circ}C$. Un campo

25.

30.



de variación particularmente preferido para las temperaturas de tratamiento es el de 20° a 40°C. Un procedimiento adecuado para tratar el alquilato consiste en añadir la cantidad de ácido sulfúrico que vaya a ser usada directamente sobre el

5. alquilato, mantenido a la temperatura de tratamiento deseada, mientras se agita rápidamente la mezcla. Generalmente, el agitado continuo durante unos cinco minutos es suficiente para efectuar satisfactoriamente la purificación del alquilato. No obstante, la selección del óptimo tiempo de contacto viene re-

10. gida por condiciones tales como la fortaleza del ácido empleado, la temperatura mantenida durante el tratamiento, y también la relación existente entre el ácido sulfúrico y el alquilato utilizado. Según se ha dicho, un periodo de agitación de unos cinco minutos es suficiente para el tratamiento del alquilato

15. de acuerdo con las condiciones preferidas antes enumeradas. En general, el tiempo de contacto no necesita exceder de media hora.

Después del tratamiento con ácido sulfúrico, se deja sedimentar la mezcla durante un tiempo suficiente; después de

20. ésto, se extrae la capa inferior de ácido. El alquilato así tratado puede ser puesto directamente en reacción con el trióxido de azufre. Se prefiere, sin embargo, acondicionar más este alquilato con objeto de eliminar toda traza de componentes acídicos. Esta fase de limpieza puede efectuarse mediante

25. el lavado con una base diluída en agua del alquilato, seguido por un lavado con agua y secado. Un método alternativo para eliminar las pequeñas cantidades de ácido presentes en el alquilato tratado, consiste en poner en contacto el alquilato con un absorbente adecuado, por ejemplo, arcilla básica,

30. carbón activado o similares.



Con objeto de ilustrar más a fondo esta invención, se detalla el ejemplo que sigue. Según se ha indicado, este ejemplo se da principalmente para fines de ilustración y, de acuerdo con ésto, cualquier enumeración o detalles contenidos en el mismo no deberán ser interpretados como limitaciones de la invención excepto en la extensión en que se expresen en las reivindicaciones anexas. Todas las partes mencionadas se entienden por peso, a menos que se indique otra cosa.

5.

EJEMPLO

10.

Se recupero una fracción de parafinas $C_{10}-C_{15}$ de cadena recta de un queroseno mediante una operación convencional de cernido molecular. La mezcla de parafinas de cadena recta fue clorada luego a una temperatura de unos $120^{\circ}C$, hasta que el contenido de cloro combinado alcanzo un 3,4 por ciento, aproximadamente. Esto representa un grado de cloración de unos 20 mols por ciento.

15.

Dentro de un recipiente adecuado para la reacción de alquilación se cargaron 1.000 partes de la mezcla de parafina parcialmente clorada descrita antes, 10 partes de cloruro de aluminio y 705 partes de benceno. La mezcla reaccionante fue calentada a 65° con agitación. El cloruro de hidrógeno formado durante el curso de la reacción fue dejado salir del recipiente de reacción de alquilación. El progreso de la reacción de alquilación fue seguido mediante la periódica retirada de muestras y análisis de su contenido en cloro. Se mantuvo la mezcla reaccionante a la temperatura indicada durante 90 minutos, en cuyo momento el nivel de cloro era nulo, lo que indicaba la reacción sustancialmente completa de los cloruros alquilos presentes en la mezcla de reacción.

20.

25.

30.



- Se dejó reposar la mezcla de reacción de alquilación durante 180 minutos, y se retiró el catalizador agotado en forma de productos lodosos. La mezcla cruda resultante de la reacción fué espumada para retirar el benceno no reaccionado, sometiéndola luego a destilación para separar las parafinas libres. Después, el producto alquilato fué fraccionado para rendir una fracción compuesta sustancialmente por bencenos monoalquilo. El campo de variación del punto de ebullición de esta fracción era de 273° a 370°C.
5. Partes de la fracción de alquilato recuperada fueron tratadas con ácido sulfúrico concentrado siguiendo el procedimiento general de cargar el alquilato en un recipiente de mezclado adecuado, llevándolo a la temperatura deseada de tratamiento y añadiéndole rápidamente el ácido sulfúrico concentrado, calentado a la misma temperatura aproximadamente que la del alquilato. Las condiciones específicas utilizadas en las operaciones realizadas a título de ejemplo, juntamente con los resultados obtenidos en términos del color observado para las sales de sulfonato sódico del alquilato obtenido por sulfonación del alquilato con trióxido de azufre y su posterior neutralización con cáustica, se dan en la Tabla I que sigue:
 - 10.
 - 15.
 - 20.



TABLA I

| | | Porcentaje H ₂ SO ₄ | Nivel de tra- tamiento. H ₂ SO ₄ /Alq. | Temp. °C | Tiempo min. | Color del sulfonato RCD ^x |
|-----|-----------|--|--|-------------|----------------|--|
| 5. | Operac. 1 | 0 | Ninguno | - | - | 1.20 |
| | 2 | 97 | .15 | 57 | 5 | .15 |
| | 3 | 97 | .05 | 57 | 5 | .27 |
| | 4 | 97 | .15 | 38 | 5 | .15 |
| | 5 | 97 | .05 | 38 | 5 | .17 |
| 10. | 6 | 97 | .04 | 38 | 5 | .17 |
| | 7 | 97 | .02 | 38 | 5 | .28 |
| | 8 | 93 | .15 | 57 | 5 | .31 |
| | 9 | 93 | .05 | 57 | 5 | .27 |
| | 10 | 100 | .02 | 38 | 5 | .15 |

15. RCD^x = Densidad relativa de color de una solución acuosa al 4 por ciento del sulfonato, comparada con una solución estándar de dicromato; las lecturas de color fueron tomadas con Colorímetro Klett Sammerson, usando una célula de 4 cm y un filtro del N^o 42.

20.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SALES SULFONADAS DE COLOR CLARO DE ALCARILOS", según las características

25.

esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

30.

1ª.- Procedimiento de preparación de sales sulfonadas de color claro de alcarilos, los cuales son obtenidos por la alquilación de un exceso de benceno en presencia de cloruro de aluminio con una parafina normal C₁₀-C₁₅ parcialmente



clorada o mezcla de las mismas, y caracterizado porque comprende las siguientes fases: (1) destilación de dicha mezcla de reacción de alquilación para recuperar una fracción alquilato que hierve entre unos 270° y 370°C; (2) la puesta en íntimo contacto de dicha fracción alquilato, a una temperatura comprendida entre unos 15° y 75°C., con ácido sulfúrico en cantidad del 1 al 25 por ciento y con un contenido de sulfato de hidrógeno aproximadamente del 85 al 100 por ciento; (3) la recuperación y sulfonación de la fase alquilato tratada antes del paso (2) con trióxido de azufre y la subsiguiente neutralización del producto ácido sulfónico resultante con una base soluble en agua.

2ª.- Procedimiento de preparación de sales sulfonadas de color claro de alcarilos, los cuales son obtenidos por la alquilación de un exceso de benceno en presencia de cloruro de aluminio con un producto de cloración preparado por la reacción de 0,1 a 0,4 mols de cloro por mol de una parafina normal C₁₀-C₁₅ o mezcla de la misma, caracterizado porque comprende las siguientes fases: (1) la destilación de dicha mezcla de reacción de alquilación para recuperar una fracción alquilato que hierve entre unos 270° y unos 370°C; (2) la puesta en íntimo contacto de dicha fracción alquilato, a una temperatura comprendida entre unos 15° y unos 75°C., con del 1 al 25 por ciento en peso sobre el peso de dicho alquilato, o del 85 al 105 por ciento de ácido sulfúrico; (3) la recuperación y la sulfonación de la fase alquilato tratada del paso (2) con trióxido de azufre y la subsiguiente neutralización del producto del ácido sulfónico resultante con una base soluble en agua.

3ª.- Procedimiento de preparación de sales sulfona-



210

das de color claro de alcarilos, de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el cual dicha fracción alquilato es puesta en contacto, en la fase (2), con ácido sulfúrico al 97 por ciento durante un periodo comprendido entre unos 5 y unos 15 minutos.

5. 4ª.- Procedimiento de preparación de sales sulfonadas de color claro de alcarilos, de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que el alquilato recuperado tratado con ácido sulfúrico, en la fase (3) es neutralizado con una solución cáustica diluida y luego lavado con agua antes de la sulfonación.
- 10.

5ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE SALES SULFONADAS DE COLOR CLARO DE ALCARILLOS.

- Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.
- 15.

Madrid, 21 de Octubre de 1966

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. FRANCISCO GARCIA CABRERO
P. P.


Firmado: M.ª Dolores Jorquera