

334295

Y/Ref: 09664 7D



O/Ref: OG. 14.172.-MI

PATENTE DE INVENCION

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

" PROCESO PARA LA FABRICACION DE SULFONATOS ORGANICOS "

- - - - -

Solicitante: MARATHON OIL COMPANY, entidad estadounidense,
domiciliada en 539 South Main Street, FINDLAY,
Ohio, U. S. A.

- - - - -

Inventores: Mr. Charles Joseph NORTON; Mr. Ned Fred SEPPI;
Mr. Joe TAYLOR KELLY y Mr. Michael John REUTER.

- - - - -



La presente invención se refiere a unos procesos para la producción de sulfonatos orgánicos y en particular a la producción de dichos sulfonatos a partir de hidrocarburos sin saturar, preaireando en primer lugar los hidrocarburos sin saturar con gases que contengan oxígeno y posteriormente haciéndolos reaccionar con bisulfitos solubles que no interfieren.

Se ha realizado mucha labor de investigación para lograr un proceso comercialmente económico para la producción de sulfonatos orgánicos, mediante la reacción de hidrocarburos con bisulfitos inorgánicos. Tal proceso es deseable especialmente a causa de la elevada comerciabilidad de los productos y el coste relativamente bajo de las materias primas individuales. Los trabajos realizados han sido patentados en los Estados Unidos, como por ejemplo en las Patentes 3.168.555; 3.150.169; 3.084.186; 2.504.411 y 2.318.031, y en el extranjero como por ejemplo la Patente británica 995.376. No obstante, por lo que sabemos, ningún proceso para la producción de sulfonatos orgánicos mediante la reacción de hidrocarburos con bisulfitos inorgánicos, ha resultado lo suficientemente económico para ser llevado a la práctica en una escala comercial.

La presente invención dá elevadas producciones, excelentes conversiones y productos sulfonatos orgánicos de elevada pureza con excelentes propiedades surfactante. Además, los productos preferidos de la presente invención presentan un grado de biodegradabilidad que es muy superior al de los otros tipos de detergentes sulfonatos orgánicos existentes en el mercado.

Los materiales de partida preferidos de la presente invención consisten solamente en los hidrocarburos no satura-



dos, bisulfitos inorgánicos y gases que contienen oxígeno.

Mediante el uso de los procesos de la presente invención puede evitarse el uso de catalizadores y los correspondientes problemas de contaminación, así como la adición de ini-

5. ciadores de reacción ya conocidos, que son bastante costosos, como por ejemplo, peróxidos terciarios, tal como el peróxido terc-butilo, hidroperóxido de cumeno y otros agentes iniciadores de radical libre, tales como el azobisisobutironitrilo.

10. Los hidrocarburos utilizados en la presente invención deben contener enlaces sin saturar triples o más preferiblemente dobles. En general, las olefinas acíclicas, especialmente las que tienen aproximadamente de 6 a 25 átomos de carbono y más particularmente las de cadena lineal, son las que se prefieren para el proceso de la presente invención.

15. Aunque pueden utilizarse los polienos, se prefieren los compuestos monoinsaturados. Los compuestos más preferidos para la presente invención serán las olefinas alfa (es decir, terminales), especialmente las olefinas alfa normales que tengan de 6 a 25 átomos de carbono. Pueden utilizarse las mezclas de

20. los hidrocarburos antes mencionados, y una característica especial de la presente invención es que es relativamente insensible al peso molecular o a la longitud de la cadena de las materias primas de hidrocarburos. Es decir, permite la sulfonación de cada uno de los diversos componentes de mezclas de hidrocarburos sustancialmente al mismo grado.

25. Los hidrocarburos comerciales puros, en general, serán adecuados para el proceso de la invención, pero preferiblemente debe ser evitada la contaminación por compuestos que tengan hidrógenos lábiles (de este modo capaces de formar radicales libres relativamente estables), por ejemplo, compuestos
- 30.



que contengan enlaces carbono-hidrógeno dialilicamente activados. Dichos materiales pueden ser eliminados de las mezclas de reacción por tratamiento con ácido o por absorción con alúmina, sílica gel u otros adsorbentes sólidos.

5. La preaireación puede conseguirse con una mezcla de gas que contenga oxígeno, que no interfiera con las reacciones de la presente invención y que contenga una cantidad considerable de oxígeno, preferiblemente un mínimo de un 5 por ciento y mejor aún un mínimo de cerca del 20 por ciento de O_2 .
10. Por razones de economía, el aire es el gas preferido que contiene oxígeno.

- El aire, u otro gas que contenga oxígeno, debe ponerse en íntimo contacto con los hidrocarburos que van a ser preaireados, preferiblemente introduciéndolo en el gas mediante un difusor adecuado, como por ejemplo, alundón, cristal sinterizado o tubo perforado. Normalmente, la agitación proporcionada por el aire será suficiente, pero en algunos casos pueden mejorarse los resultados por agitación mecánica, como por ejemplo mediante sacudido o agitación.
- 15.

20. La temperatura durante la preaireación, aunque no estrechamente crítica, debe estar por encima del punto de congelación de los hidrocarburos y debe ser suficientemente baja como para no deteriorar excesivamente los peróxidos generados durante la preaireación. En general se emplearán temperaturas de $15^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$, aproximadamente, con preferencia de $50^{\circ}C$ a $175^{\circ}C$ y mejor aún temperaturas aproximadas de $100^{\circ}C$ a $150^{\circ}C$.
- 25.

- Igualmente, la presión durante la fase de preaireación no es preciso que sea crítica y puede oscilar aproximadamente de 0,007 a más de 703 Kg/cm^2 , siendo preferidas las presiones de $0,7$ a $7,03 \text{ kg/cm}^2$, y mejor aún las de $1,05$ a
- 30.



2,11 kg/cm². Es importante que durante la preaireación se eviten las gamas explosivas de los hidrocarburos con oxígeno. Las condiciones explosivas pueden detectarse fácilmente mediante explósimetros convencionales y pueden corregirse variando el

5. porcentaje de flujo del gas que contiene oxígeno.

La preaireación puede realizarse en presencia de disolventes que sean inertes bajo las condiciones de la reacción; pero en general, se preferirán como materias primas los hidrocarburos sin diluir.

10. Los tiempos de reacción para la fase de preaireación variarán con los tipos de materias primas de hidrocarburos empleados y con la temperatura, la presión y la proporción de flujo del gas que contiene oxígeno. En general, los tiempos de reacción preferidos, serán de 0,1 a 100 horas, siendo
15. preferibles los de 1 a 10 horas. El método preferido para la determinación del final de la preaireación necesaria, es una determinación convencional del número de peróxido, como por ejemplo, una valoración yodométrica utilizando tiosulfato de sodio. Los resultados se expresan como un número de peróxido
20. valorable, es decir, como el número de miliequivalentes de 1 Kg. de nuestra valorada de la mezcla de reacción de la preaireación.

- Para la práctica de la presente invención, el número de peróxido de punto final en el cual cesa la preaireación
25. debe ser por lo menos de 10, más preferiblemente de 75 a 1.000 y mejor todavía de 100 a 300. Con materias primas específicas, generalmente habrá un punto crítico aproximadamente en la gama de 300 a 500, por encima del cual los aumentos adicionales en el número de peróxido no estimulan sustancialmente la reacción
30. de bisulfito que constituye la segunda fase de la invención.



- 7 DIC -

Cuando ocurre ésto (como han determinado convenientemente los experimentos de rutina), las olefinas preaireadas pueden retirarse facultativamente con las olefinas no aireadas, para producir una mezcla olefínica que tenga un número de peróxido comprendido dentro de las gamas preferidas citadas anteriormente. Sin embargo, en la mayoría de los casos, no se encontrarán efectos perjudiciales del exceso de números de peróxido. La fase de preaireación está ilustrada por los tres procedimientos descritos en los Ejemplos I, II y III que se incluirán más adelante.

La segunda fase de la presente invención es la reacción de los hidrocarburos preaireados con un bisulfito soluble que no interfiere, preferiblemente un bisulfito de metal alcalino o bisulfito de amonio. Por soluble y que no interfiere, se entiende que el bisulfito debe ser suficientemente soluble en una mezcla de reacción, para permitir que reaccione con los hidrocarburos preaireados en una proporción razonable y que sustancialmente no debe interferir con la reacción de sulfonación. El cobre, especialmente, debe evitarse en la fase de adición de bisulfito, puesto que se ha descubierto que es pernicioso para la reacción.

El bisulfito de sodio es la fuente más preferida de iones bisulfito. No obstante, puede utilizarse cualquier compuesto que no interfiera, que forma iones bisulfito en una mezcla de reacción. Además de los bisulfitos, pueden usarse los piro-sulfitos que no interfieren, así como los metabisulfitos, al igual que otros compuestos que producen bisulfitos "in situ" en las condiciones de la reacción. Preferiblemente se usarán de 0,1 a 10 moles de bisulfito por mol de insaturación en los hidrocarburos no saturados. Los resultados ópti-



mos se obtienen generalmente con 0,5 a 5 moles de bisulfito de sodio por mol de insaturación en los hidrocarburos. En nuestro proceso, en la mayoría de las condiciones y con la mayor parte de los materiales de partida, pueden emplearse

5. proporciones casi estequiométricas de bisulfitos, con excelentes resultados. Esta es una ventaja económica muy práctica.

La reacción de adición se realiza preferiblemente en presencia de un disolvente que sea sustancialmente no reactivo con los materiales de partida y los productos finales.

10. Los disolventes adecuados son los hidrocarburos líquidos que tengan puntos de ebullición adecuados, ésteres, éteres, alcoholes, glicoles, aminas y aminoalcoholes. Se prefieren particularmente los alcoholes de bajo peso molecular, como por ejemplo, metanol, etanol y alcohol isopropílico, a causa de sus

15. buenas propiedades de solubilización, rápida disponibilidad y recuperación conveniente. Se utilizarán aproximadamente de 0,25 a 10 volúmenes de disolvente por volumen de reactivo de hidrocarburo no saturado, la proporción de volumen preferida

20. es de 1:1 aproximadamente.

En general es preciso algo de agua para solubilizar por lo menos parcialmente el bisulfito de sodio, pero ya que los hidrocarburos solo son ligeramente solubles en el agua, usualmente es preferible utilizar aproximadamente un 20% ó

25. más de los disolventes orgánicos antes mencionados. De este modo, las mezclas de reacción preferidas, contendrán aproximadamente de 1 a 75% de agua, junto con uno de los disolventes orgánicos antes mencionados y más preferiblemente alcohol isopropílico.

30. Con preferencia se añade a la mezcla de reacción un



- surfactante en cantidades aproximadas de 0,1 al 5%, por peso. Aunque no es necesaria la presencia del surfactante en la presente invención, en la mayoría de los casos éste incrementa notablemente las proporciones de conversión. Los surfactantes
5. preferidos son los sulfonatos alquílicos superiores convencionales, pero puede emplearse una gran variedad de surfactantes cationicos, no iónicos y aniónicos. El producto de la reacción es el más preferido. La temperatura durante la reacción de adición de bisulfito no es estrechamente crítica, pero debe estar
10. por encima del punto de congelación y por debajo del punto en el cual la pérdida de disolvente es excesiva o en el que los reactivos o productos sufren descomposición térmica. En general, se preferirán las temperaturas comprendidas entre 15 y 200°C, más preferiblemente entre 50 y 100°C. y mejor aún las
15. de 60 a 80°C. La presión durante la adición de bisulfito tampoco es muy crítica y puede oscilar de 0,007 a más de 703 kg/cm² y preferiblemente las presiones de 0,7 a 7,03 kg/cm². En la mayoría de los casos, la presión óptima será la atmosférica o ligeramente superior.
20. Los catalizadores no son necesarios para las reacciones de la presente invención, pero el sistema co-catalítico descrito en la solicitud de Patente pendiente nº 486.137, del mismo cesionario, presentada el 9 de Septiembre de 1965, puede emplearse con la presente invención. En la mayoría de
25. los casos ha resultado ser útil alguna introducción de aire en la mezcla de reacción durante la adición de bisulfito. (Ver en la Tabla 3 los ejemplos 9 a 17).
- Los porcentajes de aire preferidos oscilan de 0,01 a 1.000; de estos se prefieren de 0,1 a 10 y mejor aún de 1
30. a 2 volúmenes de aire por minuto basados sobre el volumen de



olefina de la mezcla de reacción. El aire como se utiliza en la presente invención comprende oxígeno equivalente con otros elementos adicionales con gases que no interfieren y también cantidades equivalentes de oxígeno puro.

5. La fase de reacción de adición de bisulfito se realiza preferentemente con agitación vigorosa, por ejemplo, agitación mecánica. El aparato utilizado para la reacción de adición de bisulfito variará con las temperaturas y presiones seleccionadas, pero en general será la autoclave convencional o el tipo de reactor de flujo.

10. Cualquiera o ambas de las fases del proceso de la presente invención, pueden realizarse en la base de flujo o en un proceso discontinuo y la preaireación y la adición de bisulfito, en la mayoría de los casos, pueden realizarse en el mismo aparato como reacciones seguidas.

15. Los ejemplos siguientes, sirven para ilustrar la invención, pero no deberán ser considerados como una limitación en ningún modo o grado. Evidentemente la invención está sujeta a una amplia variedad de modificaciones y variaciones y todas las cuales, conocidas para el técnico en la materia, deberán considerarse incluidas dentro de las reivindicaciones que se indican seguidamente.

EJEMPLO I

PREAIREACION BAJO CONDICIONES DE FLUJO

25. Se colocan 500 ml. de olefina a preairear en un matraz de 1 litro con tres cuellos, (ST) 24/40. Un condensador enfriado con agua fría y dotado de un tubo de secado se usa para impedir el escape de los vapores olefínicos ocluidos. Un termómetro provisto de un controlador de temperatura se introduce a través de un cuello y un tubo de porosidad a través del
- 30.



otro. Un rotámetro con una bola de cristal de 1,6mm. de diámetro se utiliza para regular la corriente de aire. Se hace burbujear aire seco a través de la solución a 78 cc./min. (STP). La temperatura se controla a 110°C o en la proximidad de la misma.

5. La aireación se continúa aproximadamente durante 30 horas para lograr un número de peróxido superior al número máximo de peróxido de unos 200 a 250 miliequivalentes de peróxido por kilogramo de olefina.

10. Los resultados obtenidos en la preaireación de diversas olefinas y mezclas por este procedimiento, se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Preaireación de olefinas bajo condiciones de flujo.

	<u>Preaireación de Hexadeceno-1</u>	<u>Número de peróxido milieq/Kg. (3)</u>
15.	<u>Condiciones</u>	
	Hexadeceno-1 (1) antes del tratamiento de alúmina	12,5
	Hexadeceno-1 (2) después del tratamiento de alúmina	0,7
	Hexadeceno-1, aireado a 110°C, a una corriente de aire seco de 80 cc./min. durante 0 horas	11,2
	2 "	71,7
20.	4 "	94,7
	5 "	126,8
	6 "	160,9
	7 "	204,0
	14 "	378,4
25.	24 "	270,5
	27 "	279,8
	30 "	225,7
	Después de 3 días de almacenaje a la temperatura ambiente	208,0
	Después de 13 días de almacenaje a la temperatura ambiente	201,0



Preaireación del Octeno-2

	Preaireado en reflujo, 117°C después de 6 horas	301,0
	Preaireación de una Fracción de Olefina Alfa`C ₁₄ -C ₁₅	
	Alimentado	0,96
5.	Preaireada a 110°C, fijación de corriente de aire 14 ó 15.	
	Después de 13,2 horas	412,0
	Después de permanecer dos días	368,0
	Después de permanecer seis días	359,0
10.	(1) Pureza 98% Humphrey-Wikinson (2) Reactivo de grado cromotográfico activado (3) Valoración téstigo: 0,0016 milieq./Kg.	

EJEMPLO II

PREAIREACION EN CONDICIONES DISCONTINUAS

15. En un segundo procedimiento de preaireación, se colocaron 50 ml. de olefina en un matraz Fisher-Porter de 250 ml. en una atmósfera continuada de $0,63 \pm 0,035$ Km/cm² de oxígeno y se calentó con vigorosa agitación magnética a 130°C durante 2 horas. Los números de peróxido resultantes se analizaron volumétricamente como se ha indicado anteriormente, resumiéndose los resultados obtenidos en la Tabla 2.
- 20.



TABLA 2

Preaireación de 1-Hexadeceno bajo condiciones discontinuas

	<u>Número de reacción</u>	<u>Tiempo (min)</u>	<u>Admisión de O₂ (Equivalente del número de peróxido) (1)</u>	<u>Número de Peróxido</u>
5.	84877	45	140	123
	84873 (2)	75	438	248
	84883	75	543	291
10.	84877	75	508	299
	84875 (2)	105	875	310
	84879	105	1050	398
	84880	105	1050	431
	84881	105	1033	425
15.	84878 (2)	120	1120	399
	84876 (2)	135	1260	280
	84882	135	1286	357
	84884	135	1540	364
	84886	135	1260	318
20.	84870	210	1208	223

(1) Equivalente del número de peróxido. El número teórico de peróxido que se obtendría si todo el O₂ absorbido en el sistema formó peróxidos.

(2) Estas reacciones se realizaron antes de que la vasija normal de la reacción fuera sometida a un procedimiento de limpieza normalizado y por lo tanto estas reacciones dan generalmente una admisión de O₂ más baja y números de peróxidos también más bajos para el tiempo dado para la reacción. La cuidadosa limpieza de las vasijas de la reacción aceleran el proceso de preaireación.



EJEMPLO III

PREAIREACION BAJO CONDICIONES DISCONTINUAS, CON VIGOROSA AGITACION

- En un tercer procedimiento utilizando una atmósfera de oxígeno limitada, se equipó una autoclave de acero inoxidable de 1 litro con un agitador Hastalloy revestido de cristal y un serpentín de enfriamiento dorado. Se añadieron al sistema 750 ml. de α -olefinas Chevron C₁₅-C₁₈, se cerró, después se inundó con oxígeno y se calentó a 120-130° centígrados por agitación a 300 revoluciones por minuto. La presión del oxígeno se reguló a 0,703 kg/cm². La agitación se ajustó a 1500 revoluciones por minuto durante 2 horas. Se suprimieron el oxígeno y el calentador y se enfrió el sistema con agitación a 300 revoluciones por minuto durante 5 a 10 minutos. En estas condiciones se obtuvieron número de peróxido de 100 a 300 en las mezclas del producto.

Los resultados de adición de bisulfito obtenidos con las diversas olefinas que contienen peróxido, se resumen en la Tabla 3 que se insertará después.

- La reacción general de adición se describe detalladamente en el Ejemplo IV que se incluye a continuación.

EJEMPLO IV

ADICION DE BISULFITO DE SODIO A OLEFINAS PREAIREADAS

- Se disolvieron 0,200 moles (20,81 gr.) de bisulfito de sodio en un vaso de análisis de 150 ml. que contenía 50 ml. de 70 ml. de agua destilada (1). La solución se vierte en un matraz Morton de tres cuellos de 500 ml. de capacidad y el vaso de análisis se enjuaga con los 20 ml. de agua restantes. En una probeta graduada que con la tara restada es de 100 ml. se pesan 0,200 mol. (por ejemplo, 44,9 gramos de 1-hexadeceno).



Se observa el volumen para el cálculo del porcentaje de conversión del volumen de olefina. La olefina se vierte en el matraz Morton y la probeta graduada se enjuaga con 70 ml. de alcohol isopropílico (IPA) que se añade a la mezcla de agua-

5. bisulfito-olefina.

El matraz Morton está dotado de un condensador semi-micro, un tapón de goma con dos taladros, tamaño 4, un tubo de porosidad de 8 mm. a través del cual se inyecta el aire y un termopar que descansa en un tubo de cristal de 15,2 cm. tubo de 6 mm., cerrado por uno de sus extremos. El matraz se calienta con una cubierta eléctrica y la temperatura de la solución se controla a $70^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ mediante un controlador Wheelco fijado a 70°C y un autotransformador de relación regulable fijado a 70 voltios. (La temperatura de la solución se comprueba introduciendo un termómetro a través del condensador).

10. La solución se agita por medio de un vástago de cristal con una cuchilla de "teflon" unida a un motor Haller controlado a una velocidad de 3 en el vástago de 0 a 5.000 revoluciones por minuto. Se pone en marcha el controlador y se comienza la

15. agitación hasta que la solución alcanza la temperatura de 70°C , en cuyo momento se establece la corriente de aire con ayuda del rotómetro a una escala de 8 (2). La reacción se continúa durante tres horas en cuyo momento se desconectan el controlador y el agitador.

20.

25. Después de enfriada durante unos minutos, la solución conseguida, se vierte en un embudo separador de 1 litro. El matraz se enjuaga con varias porciones de agua y se añaden de 200 a 250 ml. de agua destilada.

Después de dejarla reposar durante varias horas (preferiblemente durante la noche) se separan las dos fases. (Apro-

30.



ximadamente del 2 al 3% de olefina sin reaccionar que se emulsifica en la capa acuosa de sulfonato, puede retirarse mediante dos o tres extracciones de 60 ml. de n-hexano).

El porcentaje del volumen de conversión se calcula del siguiente modo:

$$\text{Volumen de conversión \%} = \frac{\text{Volumen inicial de olefina} - \text{Volumen de olefina recuperada}}{\text{Volumen inicial de olefina}} \times 1.00$$

El sulfonato alcano de sodio se purifica neutralizando la capa acuosa con una base (NaOH), evaporación del agua-alcohol en un volumen de solución aproximado a 300 ml., enfriando a 0°C y filtrando los cristales de sulfonato que se secan durante la noche en una estufa de vacío entre 80 y 85°C.

Por comparación con la presente invención, el hidropéroxido de cumeno conocido por las publicaciones existentes, fué ensayado en las condiciones de la reacción de la presente invención, utilizando olefinas sin preairear y bisulfito de sodio. Los resultados se indican en la Tabla 3, Ejemplos 16 y 17.

(1) Los 70 ml. de agua destilada se miden en una probeta de pié graduada de 100 ml. Se utilizan aproximadamente 50 ml. para disolver en NaHSO_3 en el vaso de análisis; el resto se usa para enjuagar la solución acuosa de bisulfito en el matraz Morton. De modo similar, los 70 ml. de IPA se usan para enjuagar totalmente la probeta de pié graduada que contiene la α -olefina preaireada.

(2) Se utiliza un rotámetro para controlar la corriente de aire en una escala de lectura de 8 (23 cc/min @ 1 atm. y 21,11°C).

TABLA 3



Adición de bisulfito de sodio a las olefinas iniciadas con peróxido

Ejemplos	<u>Condiciones y resultados de la preaireación</u>				
	<u>Olefina</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Número de peróxido</u>	
				<u>Original</u>	<u>Después de la dilu- ción (2)</u>
5.	1-Hexadeceno	---	---	0,25	0,25
<u>A. Con preaireación por el procedimiento del Ejemplo I</u>					
6.	1-Hexadeceno	110	30	128	128
7.	1-Hexadeceno	110	30	128	128
8.	Chevron C ₁₅ -C ₁₈	110	30	429	429
Olefinas internas (3)					
9.	1-Hexadeceno	110	30	172	172
10.	1-Hexadeceno	110	30	172	172
<u>B. Con preaireación por el procedimiento del Ejemplo II</u>					
11.	1-Hexadeceno	130	2,0	399	172
12.	1-Hexadeceno	130	1,75	398	173
13.	1-Hexadeceno	130	1,75	431	171
<u>C. Con preaireación por el procedimiento del Ejemplo III</u>					
14.	Chevron C ₁₅ -C ₁₈ α-olefina	120-30	2,0	179	179
15.	Chevron C ₁₅ -C ₁₈ α-olefina	120-30	2,0	179	179
<u>D. Con adición del hidroperóxido de cumeno</u>					
16.	1-Hexadeceno				172
17.	1-Hexadeceno				29,1(1)



TABLA 3 (Continuación)

Adición de bisulfito de sodio a las olefinas iniciadas con peróxido

<u>Ejemplos</u>	<u>Condiciones de adición de bisulfito</u>				<u>Vol.% de olefina convertida en sulfonato</u>
	<u>Temperatura °C</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Relación de bisulfito con la olefina</u>	<u>Corriente de aire</u>	
5.	30	48	0,1:0,05	atm.abierta	13,6
<u>A. Con preaireación por el procedimiento del Ejemplo I</u>					
6.	30	48	0,1:0,05	atm.abierta	47,8
7.	40	18	0,1:0,05	" "	100
8.	36	18	0,1:0,05	" "	12,1
9.	72	3	0,1:0,1	23cc/min.	55,2
10.	70	3	0,2:0,2	23cc/min.	86,8
<u>B. Con preaireación por el procedimiento del Ejemplo II</u>					
11.	70	3	0,2:0,2	23cc/min.	73,02
12.	70	3	0,2:0,2	23cc/min.	70,2
13.	70	3	0,2:0,2	23cc/min.	63,9
<u>C. Con preaireación por el procedimiento del Ejemplo III</u>					
14.	70	3	0,2:0,2	23cc/min.	63,3
15.	70	3	0,2:0,2	23cc/min.	82,2
<u>D. Con adición del hidropiróxido de cumeno</u>					
16.	70	3	0,2:0,2	23cc/min.	21,3
17.	70	3	0,2:0,2	23cc/min.	22,5

(1) Equivalente a 0,003 moles de hidropiróxido de cumeno por mol de 1-Hexadeceno, es decir, en la proporción óptima de la concentración expuesta en la Patente de los Estados Unidos nº 3.168.555, columna 4, línea 28.

(2) Si el número de peróxido es el mismo "después de la dilución" que el original, no se ha hecho ninguna dilución; de otro modo, la dilución se hizo con olefina que no contenía ningún peróxido para obtener el número de peróxido que fué comprobado por análisis volumétrico.



(3) Las olefinas internas Chevron $C_{15}-C_{18}$ son una mezcla de olefinas lineales internas obtenidas por isomerización de las α -olefinas, Chevron $C_{15}-C_{18}$.

N O T A

5. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCESO PARA LA FABRICACION DE SULFONATOS ORGANICOS", con Prioridad de la demanda de Patente en U. S. A. nº 520.632, de fecha 14 de Enero de 1966, a nombre de los
10. inventores, que han cedido sus derechos a la entidad solicitante; según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

15. 1ª.- Proceso para la fabricacion de sulfonatos orgánicos, que comprende las fases combinadas de preaireación de los compuestos orgánicos que contienen carbono a carbono insaturado no aromático, poniendo en estrecho contacto tales compuestos con un gas que contenga oxígeno, hasta que la mezcla de reacción tenga un número de peróxido susceptible de ser
20. analizado volumétricamente de por lo menos aproximadamente 10 miliequivalentes de peróxido analizable volumétricamente por kilogramo de mezcla de reacción y posteriormente haciendo reaccionar la mezcla orgánica no saturada resultante, que contiene peróxido analizable volumétricamente, con un bisulfito soluble en el agua que no interfiera y recuperando los
25. sulfonatos orgánicos así formados.

20. 2ª.- Proceso para la fabricacion de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 1ª, en el que el contacto con el gas que contiene oxígeno se realiza aproximadamente a una temperatura de 15°C a 200°C y a una presión de 0,1 a 1.000 atmósferas y en el que la reacción con el bisulfito soluble que no interfiere se realiza a una temperatura comprendida



entre 15°C y 200°C, a una presión de 0,8 a 10 atmósferas aproximadamente, en presencia de 0,25 a 10 volúmenes aproximadamente de un disolvente orgánico inerte por volumen de compuesto orgánico no saturado.

5. 3ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto orgánico no saturado, se compone esencialmente de olefinas y en el que el bisulfito soluble que no interfiere, es seleccionado del grupo consistente en bisulfito de metal alcalino y bisulfito de amonio y compuestos que producen uno de los precedentes bajo las condiciones de la reacción.

10. 4ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 3ª, en el que la olefina se compone esencialmente de monolefinas de 6 a 25 átomos de carbono y en el que la preaireación se realiza a una temperatura aproximada de 50°C a 175°C y a una presión aproximada comprendida entre 0 y 7,031 kg/cm² y en la que la reacción de adición de bisulfito se realiza a una temperatura de 50°C a 150°C aproximadamente y a una presión de 8 a 10 atmósferas, en presencia de 0,25 a 10 volúmenes de un disolvente orgánico inerte por volumen de insaturación en la olefina.

20. 5ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 4ª, en el que los disolventes se seleccionan del grupo compuesto por agua y alcoholes, que contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

25. 6ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 5ª, en el que el disolvente es agua.

30. 7ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 5ª, en el que el disolvente es una mezcla de agua y metanol, etanol, n-propanol o isopropanol.



8ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 1ª, en el que la olefina es una olefina terminal.

5. 9ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 3ª, en el que la olefina es una olefina terminal.

10ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 4ª, en el que la olefina es una olefina terminal.

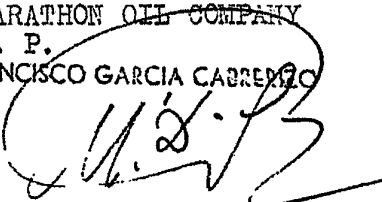
10. 11ª.- Proceso para la fabricación de sulfonatos orgánicos, según la reivindicación 2ª, en el que durante la fase de reacción de bisulfito, se ponen en contacto con la mezcla de reacción de 0,01 a 1.000 volúmenes de aire, basados sobre los volúmenes de olefina en la mezcla de reacción.

15. 12ª.- PROCESO PARA LA FABRICACION DE SULFONATOS ORGANICOS.

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

Madrid, 7 de Diciembre de 1966

MARATHON OIL COMPANY
P. P.
FRANCISCO GARCIA CASREMI
P. P.


Firmado: M^ª Dolores Jorquera