OG. 18.814.-MI

374581

374581

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-07
SUBCLASE C

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

S o b r e :

" METODO DE PURIFICACION DE ALQUILATOS DETERGENTES "

- - - - - -

Solicitante: La Compañía norteamericana: CONTINENTAL OIL COMPANY, domiciliada en 1000 South Pine Street, PONCA CITY, Oklahoma (U. S. A.)

- - - - - - -

Inventores: Mr. Kyle W. Resh, y
Mr. Le Roi R. Yaffey.

- - - - - - - -

374581

Resumen del Descubrimiento

El lodo suspendido del catalizador de haluro de aluminio es separado del alquilato detergente crudo mediante la introducción de una cantidad suficiente de amoniaco anhidro en el alquilato detergente con el fin de coagular el lodo suspendido. El lodo coagulado puede ser luego separado del alquilato detergente.

Fondo de la Invención

Campo de la Invención

Esta invención se refiere a los alquilatos detergentes. Más particularmente, la presente invención concierne a un método para la separación del lodo suspendido del catalizador de haluro de aluminio de los alquilatos detergentes, evitando así la presencia de cuerpos de color y precursores sulfonados de color de los alquilos-n preparados usando cloruros de alquilo u olefinas como agente alquilador antes de la conversión del mismo en sales derivadas del ácido sulfónico por medio de la sulfonación con agentes sulfonadores tales como el anhídrido sulfúrico, ácido sulfúrico y oleum.

Descripción del Arte Anterior

Es bien conocida la preparación de detergentes solubles en agua mediante la sulfonación, bien sea con oleum o bien con ahhídrido sulfúrico, de alquilatos detergentes obtenidos por alquilación de un exceso de un compuesto aromático, generalmente benceno, con una olefina que tenga de 8 a 18 átomos de carbono. El arte ha avanzado mucho en la preparación de este tipo de detersivos, particularmente, con respecto a las técnicas para obtener productos relativamente puros que se aproximan a la blancura en el color. Aunque una moderada descoloración de los sulfonados de alquilo

374581

benceno no tiene efecto perceptible en sus propiedades de actividad sobre las superficies, el buen color para estos productos se ha convertido en un requerimiento primordial por parte del fabricante o formulista de la composición detergente en que se emplean prevalentemente estos productos detersivos.

En la fabricación de alquilatos detergentes de acuerdo con la reacción de Friedel-Crafts, en la que un haluro de aluminio, como el cloruro de aluminio, se emplea como catalizador en la alquilación, se obtiene un alquilato crudo que contiene una cantidad apreciable de lodo en suspensión. El lodo está constituído principalmente por complejos del catalizador agotado y compuestos de hidrocarburos aromáticos. La mayor parte del lodo se separará fácilmente mediante una operación de sedimentación por gravedad. Pero, una pequeñísima cantidad de lodo, del orden de 0,7 por ciento, o menos, no puede ser retirada en esta forma. La presencia de esta pequeña cantidad de lodo afecta adversamente la calidad del alquilato obtenido. Además, cualquier parte del alquilato que se destine a un proceso de recirculación debe encontrarse sustancialmente exento de lodo.

Los procedimientos de purificación generalmente utilizados para la separación del lodo del producto alquilato, con el fin de preparar sales sulfonadas de color claro de los detersivos antes mencionados, incluyen métodos mecánicos de separación que consumen mucho tiempo, tales como la filtración, sedimentación prolongada y otros, y tratamientos físicos caros como el tratamiento de la reacción de alquilación cruda con ácido sulfúrico concentrado antes de la recuperación de una fracción adecuada del alquilato para su con-

374581

versión en sus derivados del ácido sulfónico. Otros métodos incluyen la adición de una pequeña cantidad de agua al producto alquilato para coagular el lodo suspendido de forma que éste pueda ser separado. Sin embargo, surgen problemas en el empleo del agua como agente coagulador del lodo suspendido, ya que el agua hidroliza el lodo y produce la liberación de la parte orgánica del complejo catalizador, conocida como "aceite desprendido" que pasa al alquilato detergente produciendo un deterioro en la calidad del mismo. En vista de ésto, se busaan constantemente nuevos y mejores métodos para la separación del resto del lodo del alquilato obtenido.

Sumario de la Invención

La presente invención consiste en un método de purificación para obviar la presencia de lodo suspendido y, con ello, la presencia de precursores sulfonados de color cuya presencia es propiaia en los alquilatos preparados con haluro de aluminio, tal como el cloruro de aluminio o el bromuro de aluminio, la condensación catalizada de una parafina normal u olefina parcialmente clorada, con un compuesto arilo tal como el benceno. Específicamente, este método implica, básicamente, la introducción de una cantidad suficiente de amoníaco anhidro en el alquilato detergente crudo con el fin de coagular el lodo suspendido. El lodo coagulado es luego separado del alquilato detergente, consiguiéndose así un alquilato detergente purificado.

Objetos de la Invención

Un objeto de esta invención es el de retirar el lodo suspendido del catalizador de haluro de aluminio del alquilato detergente crudo. Otro objeto de esta invención es la -

374501

provisión de un método económico, eficiente y simplificado de separación del lodo suspendido de los alquilatos detergentes crudos, obviando así la presencia de cuerpos de color y precursores sulfonados de color de los alcarilos-n preparados usando cloruros de alquilo u olefinas como agente alquilador antes de la conversión de los mismos en sales derivadas del ácido sulfónico por medio de un agente sulfonador.

Descripción de las Incorporaciones Preferidas

Los alquilatos detergentes purificados de acuerdo con la presente invención, puede ser cualquier alquilato detergente en el que se haya empleado un haluro de aluminio, como el cloruro o bromuro de aluminio, como catalizador de alquilación en la preparación del alquilato detergente. Con el fin de ilustrar más ampliamente la invención, el método de preparación de alquilatos detergentes, según se ha establecido en la Patente de Estados Unidos nº 3.316.294 (1967), se ha incorporado parcialmente aquí,

En la preparación de alquilatos detergentes, una parafina-n que tenga de 8 a 18 átomos de carbono, aproximadamente, es parcialmente clorada para producir parafinas monocloradas. Puede emplearse cualquiera de las fases convencionales de cloración de vapor o líquido en las parafinas. No obstante, con independencia de la técnica de cloración que se emplea, el grado de cloración debe ser al menos de 10 mols por ciento y de no más de 35 mols por ciento.

La relación entre el cloro y la parafina a clorar puede ser variada sobre un rango de 1:3 a 1:10, aproximadamente, sobre la base mol. Sin embargo, es preferible operar con una relación de 1:5 mols, aproximadamente, de cloro y

374581

parafina, respectivamente, desde un punto de vista económico, debido a que el empleo de cantidades muy bajas de cloro exige un excesivo recirculado de la parafina. Después de que la mezcla de parafina ha sido clorada adecuadamente, el producto halogenado es purgado del subproducto HCl y del cloro no reaccionado. El purgado puede conseguirse fácilmente - empleando un gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno.

Para la cloración térmica de la fase de vapor, son practicables temperaturas de 230 a 350ºC. Sin embargo, más importante que la temperatura, es la velocidad de espacio y el tiempo de residencia. Con objeto de evitar reacciones del tipo de combustión incontrolada del cloro y alcano, es necesario una velocidad lineal de 8,53 m. por segundo, por lo menos. Con esta velocidad tan alta, un tiempo de residencia de .5 a 1 segundo dará una buena conversión de los reaccionantes en productos.

Las temperaturas de cloración de la fase líquida puede ser desde la temperatura ambiente hasta unos 200ºC. Con catalizadores fotoquímicos o de otra clase, pueden - emplearse temperaturas todavía más bajas y conseguir buenas velocidades de reacción. Debe recordarse que la cloración de un alcano es una reacción exotérmica y, por tanto, cuando se desee conducir la reacción a una temperatura determinada, la reacción debe ser iniciada con una temperatura bastante inferior a la deseada con el fin de compensar el incremento de temperatura que resultará como consecuencia del calor de reacción. El tiempo de cloración varía ampliamente y depende de la relación cloro a parafina utilizada, temperatura, etc. El tiempo necesario para efectuar el grado de cloración deseado bajo cualquier determinado -

grupo de condiciones puede ser determinado experimentalmente con facilidad. El producto de cloración es luego empleado como componente alquilatable en el subsiguiente paso de alquilación.

En igual forma, los alquilatos detergentes purificados por la presente invención pueden ser cualquiera de los alquilatos detergentes preparados mediante la alquilación de un hidrocarburo aromático, tal como el benceno, homólogos del benceno, incluyendo el tolueno, benceno etilo, xileno, isopropilbenceno, butilbenceno, etc.; cimeno y sus homólogos y naftaleno y sus homólogos, con olefinas que contengan de 5 a 18 átomos de carbono, tal como el isobutileno etileno, hexileno, octileno, dodeceno y similares, en los que se emplee como catalizador de alquilatación un haluro de aluminio, tal como el cloruro o bromuro de aluminio. Un proceso de esta clase es el establecido en la Patente de Estados Unidos nº 3.118.956 (1964) el cual ha sido incorporado a esta solicitud.

En el paso de alquilación, un compuesto hidrocarburo arilo es puesto en contacto con el producto de cloración u olefinas, según el caso, en presencia de un haluro de aluminio como catalizador, que puede ser cloruro o bromuro de aluminio. El catalizador preferido es el cloruro de aluminio. El benceno representa el compuesto arilo preferido para la preparación de alquilatos detergentes. No obstante, otros compuestos aromáticos, tal como el tolueno, xileno, naftaleno y similares, pueden ser tambien empleados.

La temperatura de alquilación variará según que el agente de alquilación sea un haluro alquilo o una olefina. Cuando se empleen haluros alquilos como agentes de alquilación la temperatura puede ser variada sobre amplios límites que van

374581

desde la temperatura ambiente hasta unos 80ºC. Un rango de temperatura preferido es el comprendido entre 40 y 50ºC. Cuando el agente de alquilación sea una olefina, la temperatura varía desde unos 5 a unos 35ºC.

La relación del compuesto arilo, específicamente el benceno, con la cantidad de haluro alquilo u olefina utilizados como agente alquilador, puede ser también variada dentro de amplios límites. Por ejemplo, estas relaciones pueden ir desde 1 a 20 mols de benceno por 1 mol del componente cloruro alquilo del agente alquilador. Sobre la base antedicha, un rango preferido en la relación benceno/cloruro alquilo es el que va de 5:1 a 10:1, respectivamente.

La cantidad de catalizador alquilador, específicamente cloruro de aluminio, adecuada para efectuar la alquilación, puede ser convenientemente basada en el contenido en peso del cloruro alquilo u olefina en el material de alquilación.

La reacción de alquilación puede ser efectuada en operación continua o por tandas. En cualquiera de las formas, en tiempo de contacto efectivo entre los reaccionantes catalizados es del orden de 5 a 10 minutos. El tiempo preciso, necesario para que tenga lugar la alquilación depende, evidentemente, de multitud de factores, entre los que hay que incluir la cantidad de catalizador utilizado, relación entre el benceno y el cloruro alquilo u olefina utilizado, temperatura, etc.

El efluente de la reacción de alquilación puede ser introducido en un separador en el que se separa la mayor parte del lodo del catalizador haluro de aluminio. Sin embargo, después de la separación del lodo del catalizador del alquilato detergente crudo, una pequeña cantidad de lodo catalizador, generalmente del orden del 0,1 al 0,7 por ciento en peso,

374581

y más frecuentemente en el rango del 0,1 al 0,3 por ciento en peso, permanece en suspensión en el alquilato detergente. La presencia de esta pequeñísima cantidad de lodo del catalizador, que consiste principalmente en complejos del haluro de aluminio agotado y en compuestos de hidrocarburos aromáticos, afecta adversamente la calidad del producto alquilato, ya que el lodo suspendido produce una coloración indeseable en los productos de sulfonación del alquilato detergente. Así pues, es a la separación del lodo suspendido en el alquilato detergente a lo que se dirige esta invención.

Hemos encontrado ahora que cuando se añade un 0,01 por ciento en peso de amoniaco anhidro, sobre la base del peso del alquilato detergente crudo, al alquilato detergente que contiene el lodo en suspensión, el amoniaco anhidro coagula y sedimenta el lodo suspendido permitiendo la fácil retirada de éste del alquilato detergente por cualquier medio apropiado, tal como la sedimentación, centrifugación, precipitación electrostática o similar. Además, el exceso de amoniaco anhidro que pudiera emplearse sobre la cantidad necesaria no perjudica la calidad del alquilato detergente. No obstante, preferimos emplear del 0,01 al 0,2 por ciento en peso de amoniaco anhidro, sobre la base del peso del alquilato detergente crudo en la práctica de la presente invención cuando el alquilato detergente crudo contenga del 0,7 por ciento en peso, o menos, de lodo suspendido.

Otra ventaja de la utilización del amoniaco anhidro para coagular y sedimentar el lodo coagulado, es que no hay que enfrentarse con la necesidad de retirar el lodo coagulado dentro de un tiempo relativamente breve para impedir la hidrólisis del lodo. El amoniaco anhidro no hidroliza el lodo, por

lo que no se presenta el problema de la liberación de la parte orgánica del complejo catalizador en el alquilato detergente.

El amoniaco anhidro empleado en la presente invención puede encontrarse en forma líquida o gaseosa. Sin embargo, debido a las condiciones normales del proceso, se prefiere el amoniaco anhidro gaseoso. Esto viene apoyado, además, por el hecho de que el alquilato detergente crudo es mantenido normalmente a una temperatura comprendida entre 20 y 90ºC, com preferencia, entre 25 y 60ºC, durante la adición del amoniaco anhidro. Sin embargo, si por cualquier motivo fuera deseable mantener el alquilato detergente crudo a temperatura menor, podría emplearse amoniaco anhidro en estado líquido.

El amoniaco anhidro empleado para coagular y precipitar el lodo suspendido, presente en el alquilato detergente, puede ser también introducido en el alquilato detergente como amoniaco anhidro disuelto en un hidrocarburo portador. Puede emplearse cualquier hidrocarburo portador apropiado. Sin embargo, preferentemente, el hidrocarburo portador debe ser el mismo que el compuesto arilo, tal como benceno, tolueno, xileno, naftaleno y similares empleado en el paso de alquilación en la producción de alquilatos detergentes.

Con el fin de ilustrar mejor la invención, se detalla el siguiente ejemplo. No obstante, este ejemplo se da principalmente con fines de ilustración, y cualquier enumeración de los detalles contenidos en el mismo no deberá ser interpretada como limitaciones de la invención, con excepción de las expresadas en las reivindicaciones anejas.

374591

EJEMPLO

Una muestra de alquilato detergente crudo, producto de reacción obtenido mediante la alquilación del benceno con parafinas parcialmente cloradas C_{12}-C_{14}, utilizando el cloruro de aluminio como catalizador, y que contenía el 0,15 por ciento en peso, aproximadamente, de lodo del catalizador, fué tratada con el 0,01 por ciento en peso de amoniaco gaseoso anhidro, sobre la base en peso de la mezcla alquilato de reacción, y a unos 25ºC. Con la adición del amoniaco anhidro, se coaguló y sedimentó rápidamente dejando un alquilato detergente crudo, claro y casi blanco. Se tomaron muestras del alquilato detergente crudo después de 1 y 30 horas de sedimentación del lodo. Las absorciones U. V. en una muestra de control no tratada, y en las muestras tratadas, después de su neutralización y secado, fueron las siguientes:

	Absorción U.V. a 368 uM	Tiempo de sedimentación
Muestra de control	0,75*	-
Muestra tratada con 0.01% de amoniaco anhidro	0,24*	1 hora
Muestra tratada con 0,01% de amoniaco anhidro	0,22*	30 horas

* Las mediciones se hicieron después de neutralizar el alquilato detergente con una solución de hidróxido sódico al 15% y el secado del alquilato detergente crudo purificado.

Los datos que anteceden ilustran con toda claridad que el amoniaco anhidro es un medio excelente para la separación del lodo. Además, los datos ilustran que el alquilato detergente así tratado no se deteriora con el tiempo, por lo que no hay que hacer frente al problema de la rápida retirada del lodo coagulado para prevenir que el lodo sufra una hidrólisis

lenta y libera aceites indeseables "sprung oil" en el alquilato detergente, productos cuya separación resulta difícil y cara.

La absorción U. V. de los alquilatos detergentes resultantes, neutralizados, del ejemplo anterior ilustra la medición relativa de la cantidad de lodo de catalizador en suspensión en cada una de las muestras del alquilato detergente purificado.

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: "METODO DE PURIFICACION DE ALQUILATOS DETERGENTES", según las características esenciales de las siguientes:

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

1ª.- Método de purificación de alquilatos detergentes, para separar el lodo suspendido de haluro de aluminio-hidrocarburo aromático de un alquilato detergente crudo preparado por alquilación de hidrocarburos arilos con cloroparafinas u olefinas, en presencia de un catalizador de un haluro de aluminio, el cual comprende:

a) la introducción de una cantidad suficiente de amoniaco anhidro en dicho alquilato detergente crudo para coagular y precipitar dicho lodo; y

b) la separación de dicho alquilato detergente del lodo coagulado y precipitado y la recuperación de un alquilato detergente purificado.

2ª.- Método de purificación de alquilatos detergentes, de la reivindicación 1ª, en el que dicho lodo suspendido está presente en una cantidad del 0,1 al 0,7 por ciento,

374581

aproximadamente, en peso basado sobre el peso total del alquilato detergente.

3ª.- Método de purificación de alquilatos detergentes, de la reivindicación 1ª, en el que el paso (a) se efectúa a temperatura comprendida entre unos 20ºC y unos 95ºC.

4ª.- Método de purificación de alquilatos detergentes, de la reivindicación 3ª, en el que dicha temperatura está comprendida en un rango de unos 25ºC a 60ºC.

5ª.- Método de purificación de alquilatos detergentes, de la reivindicación 1ª, en el que dicho haluro de aluminio que se emplea como catalizador es seleccionado en el grupo que consta de cloruro de aluminio y bromuro de aluminio.

6ª.- Método de purificación de alquilatos detergentes, de la reivindicación 4ª, en el que dicho amoniaco anhidro está en estado gaseoso y se encuentra presente en una cantidad comprendida en el rango del 0,01 al 0,2 por ciento en peso, aproximadamente.

7ª.- Método de purificación de alquilatos detergentes, de la reivindicación 6ª, en el que dicho amoniaco anhidro es dispersado en un portador hidrocarburo arilo similar a dicho hidrocarburo arilo empleado en el paso de alquilación para la preparación de alquilatos detergentes.

8ª.- Método de purificación de alquilatos detergentes, de la reivindicación 7ª, en el que dicho hidrocarburo arilo es el benceno.

9ª.- METODO DE PURIFICACION DE ALQUILATOS DETERGENTES.

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

374581

sente memoria, que consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 de Diciembre de 1969

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREIZO
P P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera