

20-9-972

O.G. 19.123/ms.

377735



PATENTE DE INVENCION

377735

|                   |
|-------------------|
| SECCION TECNICA   |
| CLASIFICACION IPC |
| CLASE <u>B01C</u> |
| SUBCLASE <u>C</u> |

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"METODO DE SEPARACION DE ACIDO SULFURICO DE UNA SOLUCION  
HIDROCARBONADA DE ACIDOS SULFONICOS SOLUBLES EN ACEITES".

-----

Solicitante: La compañía norteamericana: CONTINENTAL OIL  
COMPANY, con domicilio en 1000 South Pine  
Street. PONCA CITY, OKLAHOMA (U.S.A).

-----

Inventor: Mr. Paul C. Kemp., investigador científico,  
norteamericano.

-----

377735



Extracto de la descripción

5. Se separa ácido sulfúrico de una solución en hidrocarburo de ácidos sulfónicos solubles en aceites que contienen una proporción menor de ácido sulfúrico, pasando dicha solución a través de un lecho de resina de cambio iónico microrreticular. La proporción de ácido sulfúrico separada es de hasta ocho veces la capacidad teórica de la resina.

Descripción

10. Fundamento

15. Los ácidos sulfónicos solubles en aceites son importantes productos del comercio actual, en el sentido de que sus sales metálicas tienen muchos usos. Por ejemplo, pueden emplearse como aditivos para aceites lubricantes y como inhibidores del moho. Los sulfonatos metálicos sobrebásificados son particularmente útiles como aditivos para lubricantes de motores de combustión interna y diesel marinos.

20. Habitualmente se preparan los ácidos sulfónicos solubles en aceites tratando un hidrocarburo adecuado con ácido sulfúrico fumante o trióxido de azufre. Como se usa un exceso de agente sulfonador, los ácidos sulfónicos crudos contienen ordinariamente una proporción menor de ácido sulfúrico. A menos que éste sea sustancialmente -
25. separado, los sulfatos metálicos resultantes de la conversión del ácido sulfónico en el sulfonato metálico ejercerán un efecto adverso sobre la calidad de éstos últimos. Por ello se han usado varios medios para separar el ácido sulfúrico. Un ejemplo de método de separación del ácido
30. sulfúrico es el tratamiento del ácido sulfónico crudo con



cal. Desgraciadamente, este método presenta varias desventajas, tales como la de requerir la eliminación de un exceso de cal, sulfato cálcico y masa del filtro.

5. He descubierto un método perfeccionado para separar ácido sulfúrico de soluciones hidrocarbúricas de ácidos sulfónicos solubles en aceites. El método se adapta fácilmente a una explotación comercial y tiene la ventaja de - que puede recuperarse el ácido sulfúrico.

Técnica anterior

10. De acuerdo con un artículo publicado en "Ind. and Eng. Chem.", 53, nº 4, páginas 275-278 (1961), es sabido - que pueden usarse resinas de cambio iónico para separar áci do sulfúrico de ácidos sulfónicos solubles en agua, por - ejemplo ácido 5-sulfoisoftálico y benceno-sulfónico. En
15. este proceso, la proporción de ácidos sulfúrico separado fue, según se indicó, aproximadamente doble a la capacidad teórica de cambio iónico. De acuerdo con este proceso, se retienen sustanciales proporciones del ácido sulfónico en la resina de cambio iónico.
20. En asimismo sabido, de acuerdo con folletos de Rohn and Haas sobre resinas "Amberlyst", que pueden usar se resinas de cambio iónico macrorreticulares para sepa- rar ácidos de disolventes hidrocarburos y otros no pola- res. Específicamente, dichos folletos indican que la se- paración de ácido acético y ácido sulfúrico del benceno
- 25.2 era esencialmente cuantitativa al emplearse unos ritmos de flujo de 2 a 8 volúmenes de lecho por hora.
- La técnica anterior no indica que puedan usar- se resinas de cambio iónico macrorreticulares para sepa- rar ácido sulfúrico de ácidos sulfónicos solubles en -
- 30.

2009-072

377735

20



aceites, en unas proporciones que hagan comercialmente factible su empleo.

Sorprendentemente, he descubierto que pueden usarse las resinas de cambio iónico macrorreticulares -- para separar sustanciales cantidades (hasta ocho veces -- su capacidad teórica) de ácido sulfúrico de ácidos sulfónicos solubles en aceites. Asimismo, sorprendentemente, en resinas de cambio aniónico no queda retenido sustancialmente ningún ácido sulfónico soluble en aceite.

5.

Breve resumen de la invención

10.

Expuesta en líneas generales, la presente invención se relaciona con un método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbúrica de ácidos sulfónicos solubles en aceites que contiene una proporción menor de -- ácido sulfúrico, comprendiendo dicho método la puesta en contacto de la referida solución con una resina de cambio iónico macrorreticular.

15.

Preferiblemente, el método separa una proporción de ácido sulfúrico superior al doble de la capacidad teórica de la resina.

20.

Preferiblemente también, el ácido sulfúrico es separado mediante paso de la solución hidrocarbúrica de ácidos sulfónicos solubles en aceites a través de una columna que contiene a la resina de cambio iónico macrorreticular.

25.

Descripción detallada

El procedimiento se restringe a los ácidos sulfónicos solubles en aceites. Tales ácidos pueden ser de caoba o naturales o derivados de materiales de sulfonación de hidrocarburos sintéticos. Para que se considere solu-

30.



5. ble en aceites, el ácido requiere generalmente que la porción hidrocarburo del ácido sulfónico tenga un peso molecular comprendido entre 350 y 1000. Preferiblemente, la porción hidrocarburo del ácido sulfónico tiene un peso molecular comprendido entre 400 y 700.

10. Acidos sulfónicos solubles en aceites particularmente adecuados derivan de hidrocarburos alcarilos que tienen el requerido peso molecular. La mitad arilo del hidrocarburo alcarilo puede derivar de benceno, tolueno, xileno o naftaleno, siendo preferible el benceno. El hidrocarburo alcarilo puede ser monosustituido o disustituido, siempre que se satisfaga el requisito relativo al peso molecular. Los grupos alquilos pueden ser de cadena recta o ramificada. Preferiblemente, los grupos alquilos son de cadena recta cuando el compuesto arilo es disustituido, puesto que los hidrocarburos di-n-alcarilos sulfonan mucho mejor que los hidrocarburos alcarilos de cadena dirramificada.

15. Ejemplos específicos de ácidos sulfónicos particularmente adecuados incluyen a los derivados de los siguientes hidrocarburos: postdodecilbenceno, que se describe en muchas patentes estadounidenses, por ejemplo en la nº 3.150.088; el alquilato dímero, que es sustancialmente un monoalcarilo de cadena larga y se describe en la patente estadounidense nº 3.410.925; el "NAB Bottoms", que contiene una proporción sustancial de di-n-alcarilos y se describe en la patente británica nº 1.146.935.

20. Debe destacarse que el proceso de mi invención es adecuado para separar ácido sulfúrico de cualquier ácido sulfónico soluble en aceites. Además, se supone que el término "ácido sulfónico soluble en aceites" es sufi-

25.

30.

377735



cientemente bien conocido en la técnica para que sea necesaria una adicional descripción del mismo.

5. Tal como se emplea en el proceso de mi invención, el ácido sulfónico soluble en aceites es un disolvente hidrocarburo. El disolvente hidrocarburo puede ser cualquier material, volátil o no volátil, en el que el ácido sulfónico soluble en aceites forme una solución fluida a temperaturas ambientes. Ejemplos específicos --
10. de adecuados hidrocarburos no volátiles incluyen al aceite blanco y al aceite pálido (cuyos dos términos son bien conocidos por los expertos en la materia). Ejemplos específicos de adecuados hidrocarburos volátiles incluyen al benceno, nafta de petróleo, disolvente Stoddard, hexano y heptano. Son preferibles los disolventes hidrocarburos -
15. volátiles y, de éstos, los más preferidos son los no aromáticos.

20. La proporción del ácido sulfónico soluble en aceites presente en el disolvente hidrocarburo está limitada solamente por la viscosidad de la solución. Es evidente la conveniencia de usar una solución del ácido sulfónico soluble en aceites que fluya fácilmente a través -
25. de un lecho de resina. Generalmente, la máxima proporción de ácido sulfónico soluble en aceites presente en el disolvente hidrocarburo es del 60% en peso aproximadamente. Preferiblemente, la proporción de ácido sulfónico soluble en
30. aceites presente en el disolvente hidrocarburo no será superior al 25% en peso aproximadamente.

- En general, los ácidos sulfónicos solubles en aceites derivados de materiales de alimentación hidrocarburos sintéticos se preparan mediante sulfonación del ma-



377735



1970

5. material de alimentación en presencia de un aceite diluyente inerte (por ejemplo, aceite pálido). Además, de ordinario el material de alimentación no está completamente sulfonado. Por consiguiente, los ácidos sulfónicos solubles en aceites están en mezcla con el aceite diluyente inerte y material de alimentación sin sulfonar.

10. Ordinariamente, en la técnica de la sulfonación, después de la sulfonación del material de alimentación con el agente sulfonador (óleo ó  $SO_3$ ), se efectúa una partición para separar el lodo. Con frecuencia, es conveniente añadir un diluyente (por ejemplo, uno de los disolventes hidrocarburos anteriormente descritos) a la masa en sulfonación, antes de su asentamiento, para obtener una mejor separación (es decir, partición) del ácido sulfónico y el lodo.

15. Teóricamente, mi proceso puede usarse para separar grandes proporciones del exceso de ácido sulfúrico de los ácidos sulfónicos solubles en aceites. Sin embargo, la separación de grandes proporciones de ácido sulfúrico requiere una frecuente regeneración de la resina. Desde un punto de vista práctico, la solución hidrocarbúrica de ácido sulfónico soluble en aceites contiene adecuadamente no más de 5% en peso aproximadamente de ácido sulfúrico. Preferiblemente, la proporción de ácido sulfúrico no será superior al 2% en peso, aproximadamente.

20. Las resinas de cambio iónico que son adecuadas en el proceso de mi invención son resinas macrorreticulares que tienen una matriz de estirenodivinilbenceno. La siguiente definición de las resinas macrorreticulares está tomada, con un ligero cambio de expresión, del "Journal

25.

30.

377735

20



of Polymer Science", nº 16, página 1457 (1967).

- Las resinas de cambio iónico de tipo más antiguo se caracterizan por ser esencialmente gales transversalmente enlazados de polielectrolitos, con estructuras de poros definidas como las distancias entre cadenas polímeras. Esta estructura puede definirse también como "porosidad molecular de fase gel" y puede considerarse como microrreticular. En contraste, las resinas macrorreticulares contienen una notable porosidad no gelificada, además de la porosidad gelificada convencional. Los intersticios no gelificados de las resinas macrorreticulares de estireno-divinilbenceno constituyen canales entre aglomerados de partículas de gel esféricas y diminutas. Microfotografías electrónicas muestran que las resinas gelificadas convencionales son de fase polímera continua no porosa, mientras que las resinas macrorreticulares son aglomerados de microesferas irregularmente comprimidas, con una estructura no gelificada y continua o una estructura gelificada y continua, atravesada por orificios y canales similares a los observados en el carbón animal o en la alúmina. La fase gel de una estructura macrorreticular puede ser continua o discontinua.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

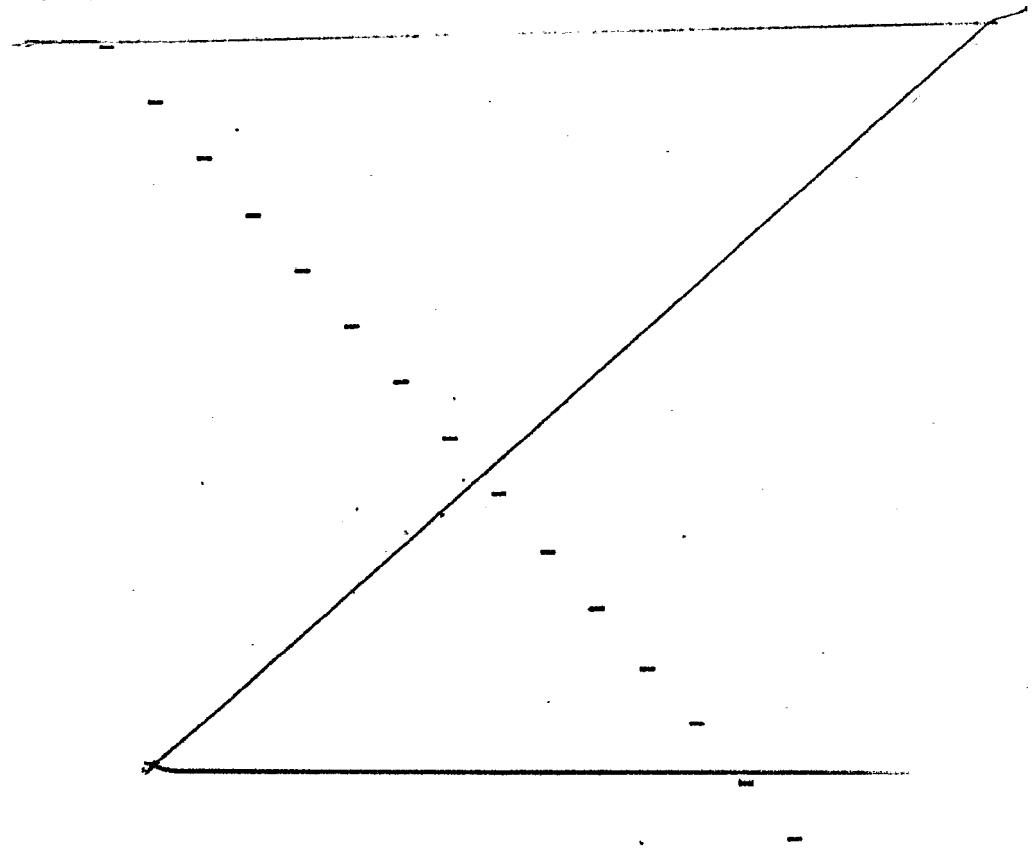
- Pueden obtenerse adecuadas resinas de cambio iónico macrorreticulares de la Rohm and Haas Company, bajo la marca comercial de "Amberlyst". La Amberlyst A-21, Amberlyst A-26, Amberlyst A-27 y Amberlyst A-29 son particularmente adecuadas para mi proceso. La Amberlyst A-21 es una resina amina terciaria débilmente básica y deriva de la reacción de una amina secundaria con un copolímero de estireno-divinilbenceno clorometilado. La resina con
- 25.
- 30.



# 377735

5. tiene el grupo funcional  $-N(CH_3)_2$ . La Amberlyst A-26 y la Amberlyst A-27, que son resinas fuertemente básicas, son derivados cuaternarios bencil-trimetílicos preparados mediante las reacciones de trimetilamina con copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados. Las resinas presentan la estructura funcional  $-N(CH_3)_3 + Cl^-$ . La Amberlyst A-26 tiene un tamaño de poros menor e inferior porosidad en comparación con la Amberlyst A-27. La Amberlyst A-29, también una resina fuertemente básica, se prepara mediante la reacción de dimetiletanolamina con un copolímero de estireno-divinilbenceno clorometilado. La resina contiene el grupo funcional  $-N(CH_2CH_2OH)_3 + Cl^-$ .

15. En la siguiente tabla se muestran algunas propiedades de las resinas Amberlyst anteriormente descritas.



CARACTERISTICAS DE LA ESTRUCTURA DE POROS DE RESINAS DE CAMBIO IONICO MACRORETICULARES

| Resinas        | Area superficial, m <sup>2</sup> /g | Radio a máximo volumen de poros, A. | Gama de radios - de poros, A. | Densidad aparente, g/cm <sup>3</sup> | Densidad - esquelética, g/cm <sup>3</sup> | Porosidad total <sup>b</sup><br>cm <sup>3</sup> poros / cm <sup>3</sup> resina | Capacidad de cambio iónico total, meq./g | Capacidad retención humedad, % H <sub>2</sub> O |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---|--|--|---|
| Amberlyst A-21 | 32,4                                | 375                                 | 170-750                       | 0,576                                | 1,096                                     | 0,475  | 4,8                                      | 50  |
| Amberlyst A-26 | 18,4                                | 175                                 | 140-220                       | 0,891                                | 1,136                                     | 0,216  | 4,4                                      | 62  |
| Amberlyst A-27 | 46,9                                | 375                                 | 210-1200                      | 0,555                                | 1,114                                     | 0,502  | 2,6                                      | 60  |
| Amberlyst A-29 | 71,3                                | 80                                  | 70-300                        | 0,836                                | 1,237                                     | 0,324  | 2,7                                      | 44  |

377735



<sup>a</sup> Gama de tamaños de poros entre el 5,0 y el 95,0 % de la porosidad total al volumen máximo de poros.  
<sup>b</sup> Calculada a partir de densidades aparente y esquelética.

377735

20



Como la Amberlyst A-26 es más eficaz en mi proceso, es la preferida.

5. Se comprenderá que otras resinas macrorreticulares dotadas de propiedades comparables a las de las resinas Amberlyst anteriormente descritas, son también adecuadas para su empleo en el proceso de mi invención.

10. Cuando se usan las resinas fuertemente básicas (por ejemplo, Amberlyst A-26, A-27 y A-29), es deseable que se conviertan a la forma sulfato. Esto puede efectuarse lavando simplemente la resina con sulfato sódico acuoso diluido o ácido sulfúrico.

15. Cuando es factible separar ácido sulfúrico de una solución hidrocarbúrica de ácido sulfónico soluble en aceites mediante simple contacto de la solución con la resina, preferiblemente se usará una columna que contenga un lecho de resina.

20. Tal como se reciben del fabricante, las resinas están humedecidas con agua. Además, la regeneración de las mismas las deja ordinariamente humedecidas con agua. Como ésta no es de ordinario deseable en los ácidos sulfónicos solubles en aceites, la resina puede tratarse para reducir al mínimo la proporción de agua. Esto puede hacerse extrayendo el agua de la columna de resina, pasando aire a través de dicha columna, desplazando el agua con el disolvente hidrocarburo y mediante combinaciones de estas operaciones.

25. Cuando se usa una columna de resina, el ritmo de flujo de la solución hidrocarbúrica de ácido sulfónico soluble en aceites no es crítico. Sin embargo, son más deseables unos ritmos de flujo inferiores. Por ejemplo
- 30.



20 JUN 1970

377735

plo, un ritmo de flujo de 6 volúmenes de lecho por hora produce mejores resultados que un ritmo de flujo de 12 volúmenes de lecho por hora.

5. La regeneración de la resina se efectúa mediante lavado con agua. Ordinariamente, son suficientes 2 volúmenes de lecho de agua para regenerar por completo la resina.

10. El término "relación ácida" (R.A.) se usa para indicar la proporción de ácido sulfúrico presente en el ácido sulfónico. La relación ácida es el porcentaje de ácido sulfúrico basado en el 100% de ácido sulfónico activo. En operaciones comerciales, es adecuada una relación ácida inferior a 1,0, siendo preferible una inferior a 0,50.

15. Para describir la naturaleza de la presente invención con mayor claridad aún, se ofrecen los siguientes ejemplos ilustrativos. Sin embargo, se entenderá que la invención no se limita a las condiciones o detalles específicos expuestos en dichos ejemplos, salvo --  
20. cuando tales limitaciones se especifiquen en las adjuntas reivindicaciones.

Ejemplo 1

25. En este ejemplo se usó resina Amberlyst A-26. Se convirtió una cantidad de la resina (12,5 g - 21 ml) de la forma cloruro a la forma sulfato mediante lavado con una solución acuosa al 4% de  $\text{SO}_4 \text{Na}$ . La resina se colocó en una bureta de 25 ml; presentaba, tal como se recibió una capacidad de cambio iónico indicada de 0,95 a 1,1 meq. por ml ó 4,1 a 4,4 meq. por gramo de peso en seco. La capacidad de la resina en la columna sería:  
30.



377735

21 ml x 0,95 - 1,1 meq./ml = 20-23 meq.

12,5 g x 37% = 4,62 g - peso en seco

4,62 X 4,1 - 4,4 meq./g = 19-20,4 meq.

5. Se extrajo el agua de la resina y se substituyó por n-hexano.

10. El ácido sulfónico soluble en aceites se preparó mediante sulfonación de una mezcla de lo siguiente: un 70% de alquilato dímero usando dodeceno dimerizado y un 30% de "NAB Bottoms" destilados. Se preparó mediante el siguiente procedimiento. Se mezcló el alquilato con aceite diluyente, se sulfonó con óleo, se agitó posteriormente, se asentó durante toda la noche para obtener una separación de lodo primario, se diluyó con hexano y se efectuó una separación de lodo secundario.

15. La cantidad de solución de ácido sulfónico soluble en aceites fue de 750 g. La solución de ácido sulfónico presentaba el siguiente análisis:

|     |                                   |                |
|-----|-----------------------------------|----------------|
| 20. | Acidez total                      | 0,689 meq./g   |
|     | Acidez sulfónica                  | 0,519 meq./g   |
|     | Acidez sulfúrica (por diferencia) | 0,170 meq./g   |
|     | No volátiles                      | 41,6%          |
|     | Relación ácida                    | 3,57           |
|     | Peso combinado                    | 450 como ácido |

Presentaba la siguiente composición:

|     |                             |        |
|-----|-----------------------------|--------|
| 25. | Acido sulfúrico             | 0,83%  |
|     | Acido sulfónico             | 23,40% |
|     | Aceite diluyente no volátil | 18,20% |
|     | Disolvente (hexano)         | 57,57% |

30. Se puso en circulación la solución de ácido sulfónico a través de la columna a razón de 2 ml por minuto ó 6 volúmenes de lecho (V.L.) por hora. Se recuperaron tres fracciones que presentaban los siguientes --

20 MAR 1950

377735

análisis:

| 5. | Fracción<br>nº. | ml. | g.    | Ácido<br>total,<br>meq./g | Ácido sul-<br>fónico,<br>meq./g | Relación<br>ácida | % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|----|-----------------|-----|-------|---------------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------------|
|    | 1               | 500 | 380,0 | 0,527                     | 0,507                           | 0,43              | 0,10                             |
|    | 2               | 250 | 189,4 | 0,563                     | 0,534                           | 0,55              | 0,14                             |
|    | 3               | 228 | 173,4 | 0,571                     | 0,533                           | 0,77              | 0,19                             |

10.

La relación ácida media de las tres fracciones era de 0,54.

15.

Se enjuagó la columna con n-hexano para separar cualquier ácido sulfónico y se desaguó (a este respecto, véase ejemplo 2). Se retiró el hexano pasando aire a través de la columna. Se añadió agua desionizada desde el fondo para llenar la columna y la resina se calentó considerablemente. Luego se lavó con agua, obteniéndose cuatro fracciones de efluente. Presentaban los siguientes análisis:

20.

|     | Fracción de<br>lavado nº | ml. | Acido sulfúrico<br>en agua<br>meq./g. | Total<br>meq. |
|-----|--------------------------|-----|---------------------------------------|---------------|
| 25. | 1                        | 25  | 3,88                                  | 109,6         |
|     | 2                        | 25  | 0,184                                 | 4,6           |
|     | 3                        | 25  | 0,069                                 | 1,7           |
|     | 4                        | 200 | 0,012                                 | 2,3           |

30.



5. Acido sulfúrico total en el lavado = 118,2 meq.  
 La solución de ácido sulfónico contenía inicialmente 128 meq. de ácido sulfúrico. La cantidad de ácido sulfúrico recuperada de la columna (es decir, retirado de la solución) fue de 118,2 meq. ó del 92%.

Como anteriormente se indica, la capacidad teórica de la resina era de 19 a 23 meq. En consecuencia, la cantidad de ácido sulfúrico separada fue de 5,1 a 6,2 veces la cantidad teórica.

10. Ejemplo 2

Este ejemplo muestra cómo no se separa sustancialmente ningún ácido sulfónico de la solución mediante paso de la misma sobre la resina.

15. Se usó una solución hexánica de ácido sulfónico soluble en aceites que había sido purificada (es decir, separado el ácido sulfúrico) pasándola sobre una resina. Ésta era Amberlyst A-26 recién regenerada, que había sido convertida a la forma sulfato mediante lavado con una solución acuosa de  $\text{SO Na}$ .

20. <sup>4 2</sup> La columna era una bureta de 25 ml que contenía 12,5 g de la resina. Se llenó la columna de n-hexano y se pasaron 419 g de la solución hexánica de ácido sulfónico a través de la columna a razón de 2 ml por minuto (6 volúmenes de lecho por hora).

25. Se usó una porción de 20 ml de n-hexano para enjuagar el embudo cuentagotas y la columna. Esta se desagüó y enjuagó luego con 100 ml de n-hexano. Este enjuagado contenía solamente 0,6 meq. de ácido (presumiblemente ácido sulfónico).

30. La cantidad de ácido cargada en la columna y



la cantidad recuperada se muestran a continuación:

Acido cargado

419 g x 0,548 meq./g = 229,6 meq. - ácido total

419 g x 0,519 meq./g = 217,5 meq. - ácido sulfónico

5.

Relación ácida = 0,61.

Acido recuperado

437 g x 0,507 meq./g = 221,6 meq. - ácido total

437 g x 0,497 meq./g = 217,2 meq. - ácido sulfónico

10.

Relación ácida = 0,22.

Como el enjuado de n-hexano contenía 0,6 meq. de ácido, la cantidad total de ácido sulfónico recuperado fue de 217,8 meq., frente a los 217,5 meq. cargados. Esto entra dentro del error experimental.

15.

La acidez total se redujo a 7,4 meq.

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra la eficacia relativa de los Amberlysts A-21, A-26 y A-29 para separar ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonosa de ácido sulfónico.

20.

La solución hidrocarbonosa de ácido sulfónico fue la misma usada en el ejemplo 1. Las condiciones fueron sustancialmente iguales a las de dicho ejemplo, con la excepción de que la solución de ácido sulfónico se paso a través de la columna de resina a razón de unos 4 ml por minuto.

25.

Las Amberlysts A-26 y A-29 se convirtieron a la forma sulfato. Como la Amberlyst A-21 se encontraba en la forma de base libre, se supuso que se convertiría a la forma sulfato al pasarse el ácido sulfúrico a través de la columna.

30.

377735

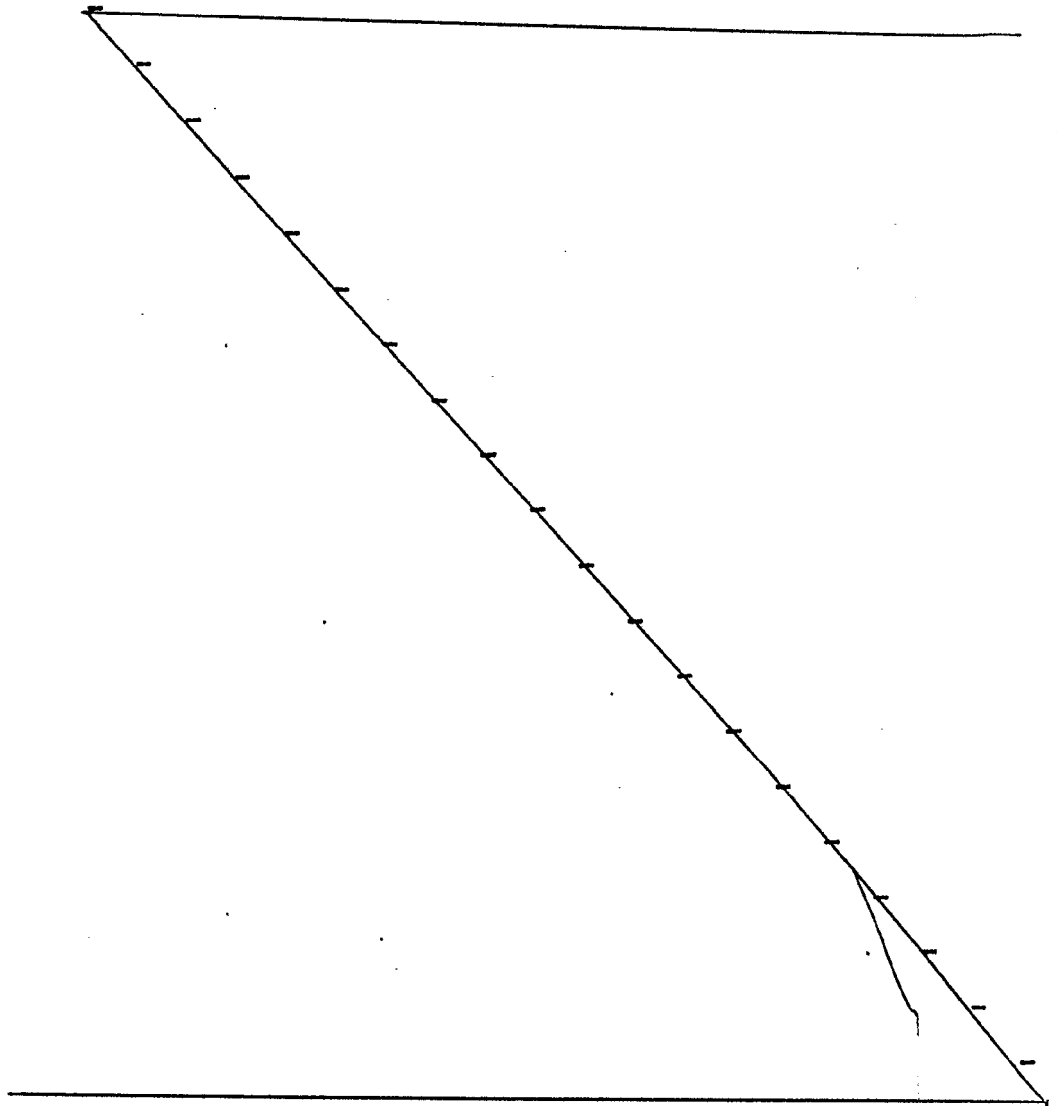
377735

20



5. La cantidad de solución de ácido sulfónico fue de 750 g. Después de pasar la solución de ácido sulfónico a través de la columna de resina, ésta se enjuagó con n-hexano. Luego se lavó con agua para separar el ácido sulfúrico. Se usaron tres lavados de 25 ml y uno de 200 ml. Estos se combinaron y titularon para determinar el contenido en ácido sulfúrico. Los datos sobre esta serie de operaciones se muestran en la siguiente tabla:

10.



| Operación<br>n <sup>o</sup> . | Resina<br>Amberlyst | Cantidad de resina |                        | Ácido sulfúrico lavado de la columna |
|-------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------------------------|
|                               |                     | g. <sup>1</sup>    | (Volumen) <sup>2</sup> |                                      |
| 1                             | A-29                | 15,5               | (21 ml.)               | 62,9 meq.                            |
| 2                             | A-29                | 15,5               | (21 ml.)               | 55,1 meq.                            |
| 3                             | A-21                | 13,0               | (27 ml.)               | 72,0 meq. <sup>3</sup>               |
| 4                             | A-21                | 10,0               | (22 ml.)               | 81,3 meq.                            |
| 5                             | A-21                | 10,0               | (22 ml.)               | 75,8 meq.                            |
| 6                             | A-26                | 12,5               | (22 ml.)               | 106,6 meq.                           |
| 7                             | A-26                | 10,0               | (17 ml.)               | 87,7 meq.                            |

<sup>1</sup> peso de la resina original.

<sup>2</sup> Volumen del lecho de resina después de haber pasado el ácido a través de él.

<sup>3</sup> Como la resina se encontraba en forma de base libre, parte del ácido sulfúrico puede haber neutralizado a la resina, que no fue lavada.





Una inspección de los datos mostrados en la tabla indica que la Amberlyst A-26 es la resina más eficaz. La Amberlyst A-29 tuvo aproximadamente el 60% de la eficacia de la Amberlyst A-26. La Amberlyst A-21 separó aproximadamente un 85% de ácido sulfúrico en comparación con la Amberlyst A-26 sobre una base en peso. En volúmen, separó aproximadamente un 76% en comparación con la Amberlyst A-26.

5.

Ejemplo 4

10.

Este ejemplo muestra cómo el procedimiento de mi invención puede producir un ácido sulfónico dotado de una relación ácida muy baja.

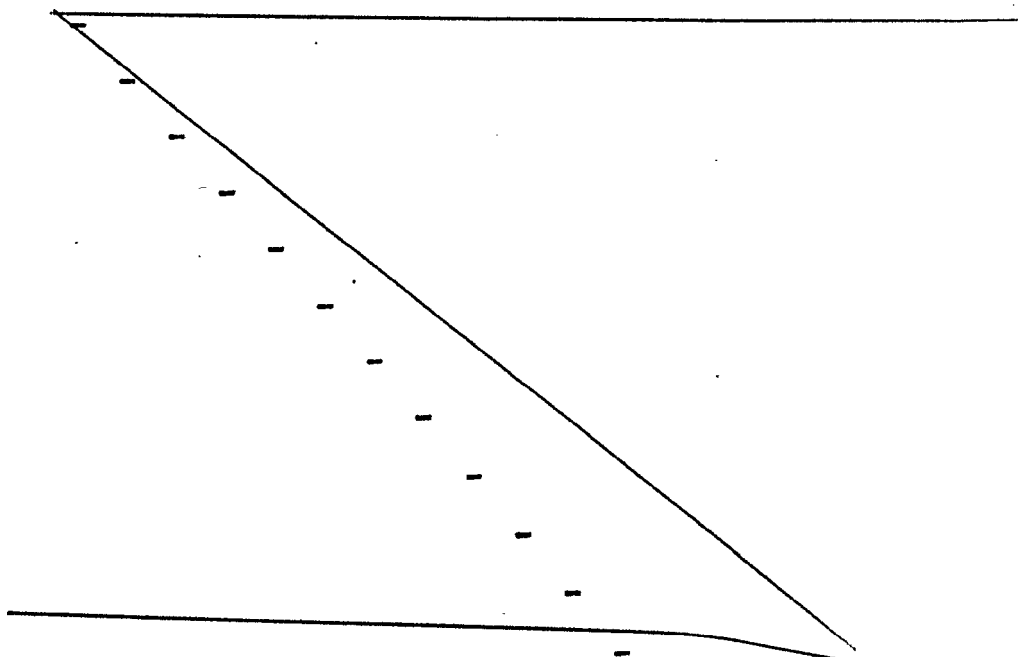
La resina usada fue la Amberlyst A-26 y el procedimiento fue el mismo del Ejemplo 1.

15.

El ácido sulfónico derivó de "NAB Bottoms" destilados. Se preparó mediante el siguiente procedimiento. El alquilato fue sulfonado con óleo, agitado, diluido con hexano y realizada una separación de lodo primario.

20.

Los datos sobre esta operación se muestran seguidamente:

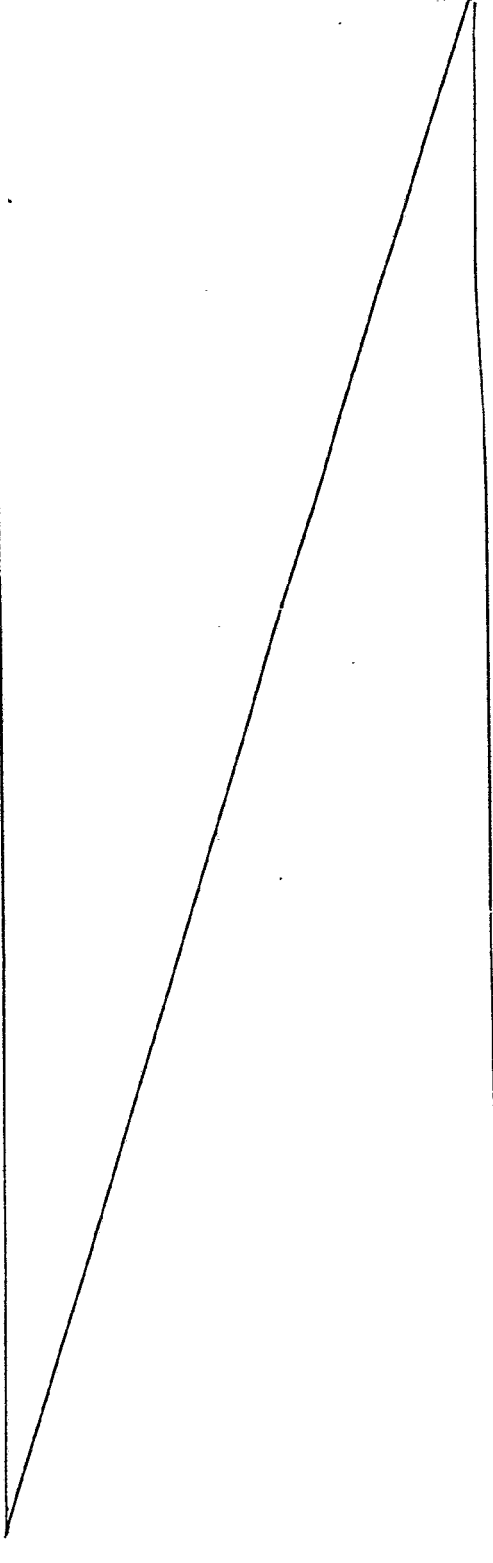


377735

20



| <u>Solución ácida</u>         | <u>ml.</u> | <u>g.</u> | <u>Ácido total, meq./g</u> | <u>Ácido sulfónico, meq./g</u> | <u>% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u> | <u>Relación ácida</u> |
|-------------------------------|------------|-----------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Ácido inicial                 | -          | 704,5     | 0,713                      | 0,546                          | 0,82                                 | 3,0                   |
| <u>Fracción de la columna</u> |            |           |                            |                                |                                      |                       |
| Fracción 1                    | 50         | 36,8      | 0,343                      | 0,339                          | 0,02                                 | 0,13                  |
| Fracción 2                    | 204        | 151,6     | 0,516                      | 0,514                          | 0,01                                 | 0,04                  |
| Fracción 3                    | 200        | 149,0     | 0,552                      | 0,551                          | 0,005                                | 0,02                  |
| Fracción 4                    | 199        | 146,7     | 0,561                      | 0,555                          | 0,03                                 | 0,11                  |
| Fracción 5                    | 200        | 147,6     | 0,568                      | 0,561                          | 0,035                                | 0,14                  |
| Fracción 6                    | 84         | 61,6      | 0,575                      | 0,566                          | 0,045                                | 0,17                  |





- Después de lavar con agua la columna, se recuperaron 132,3 meq. de ácido sulfúrico (la carga en la columna fue solamente de 118 meq.). Esta diferencia puede explicarse atribuyéndola a la dificultad de obtener una muestra representativa para el análisis. Esta muestra (solución original) se retiró en el momento en que pasaba la solución de ácido sulfónico a través de la columna. Durante el tiempo anterior al análisis de la muestra, se separó algún ácido sulfúrico y no se obtuvo ninguna muestra representativa. Esto tuvo por resultado un bajo valor ácido - total.
- 5.
- 10.

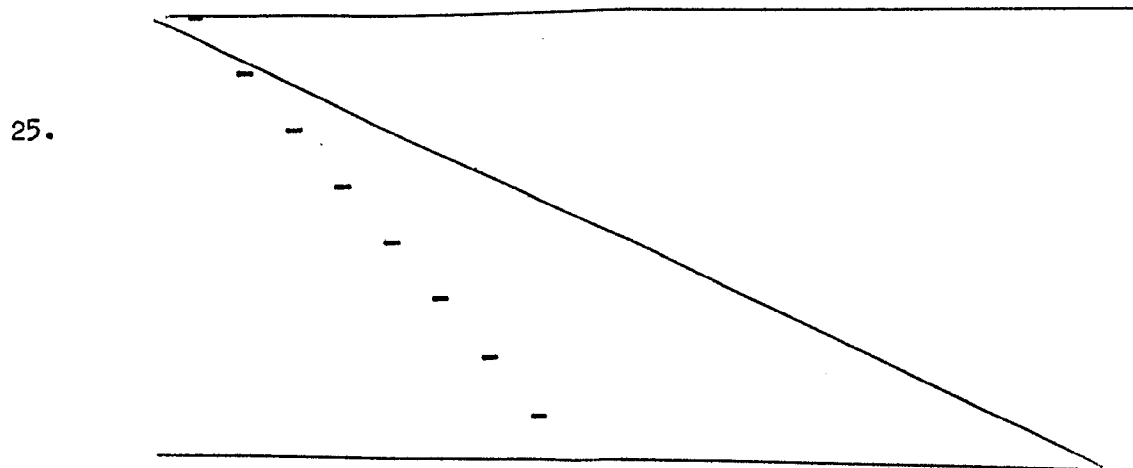
#### Ejemplo 5

- Este ejemplo muestra también cómo el procedimiento de mi invención puede producir un ácido sulfónico dotado de una relación ácida muy baja.
- 15.

La resina usada fue la Amberlyst A-26 y el procedimiento fue el mismo del ejemplo 1.

- El ácido sulfónico derivó del mismo hidrocarburo que el ácido del ejemplo 1, siendo el procedimiento de sulfonación igual al del ejemplo 4.
- 20.

Los datos sobre esta operación se muestran seguidamente:



Solución ácida      ml.      g.      Ácido total meq./g.      Ácido sulfónico meq./g.      % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>      Relación ácida

Ácido inicial      -      338,0      1,069      0,584      2,38      9,0

Fracción de la columna

Fracción 1      52      37,5      0,416      0,373      0,21      1,25  
 Fracción 2      200      149,7      0,594      0,587      0,034      0,13  
 Fracción 3      196      147,2      0,633      0,624      0,044      0,16

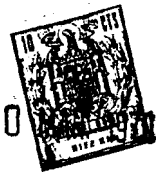
377735

20



377735

20



Después de lavar con agua la columna, se recuperaron 178,3 meq. de ácido sulfúrico, en comparación con los 164 meq. de la carga introducida en la columna. La razón de esta discrepancia se indicó en el ejemplo 4.

- 5. La cantidad de ácido sulfúrico separado fue de 7,1 a 8,1 veces la capacidad teórica de la resina (164 : 19 = 8,1 ó 164 : 23 = 7,1).

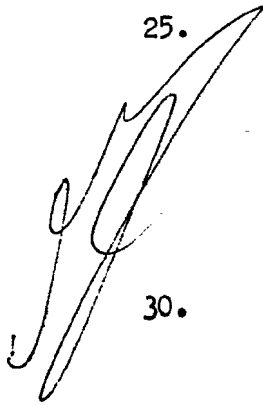
- 10. Habiendo descrito así la invención ofreciendo ejemplos específicos de la misma, se comprenderá que no deberá deducirse ninguna limitación ni restricción indebidas de tales ejemplos y que entran en el ámbito de la invención muchas variaciones y modificaciones.

NOTA

- 15. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "METODO DE SEPARACION DE ACIDO SULFURICO DE UNA SOLUCION HIDROCARBONADA DE ACIDOS SULFONICOS SOLUBLES EN ACEITES", con Prioridad de la Solicitud de Patente en U.S.A. Serial nº 842.022
- 20. de fecha 15 de Julio de 1969, según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

1ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, que contiene una proporción menor de ácido sulfúrico, cuyo método comprende la puesta en contacto de dicha solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites con una resina de cambio iónico macroreticular.

25. 

- 30. 2ª.- Método de separación de ácido sulfúrico



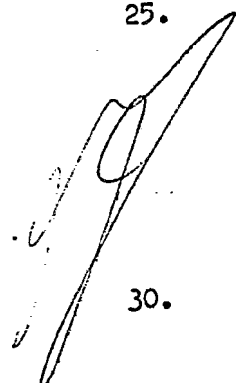
de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 1ª, en el que la proporción de ácido sulfúrico separada es superior al doble de la capacidad teórica de la resina.

5. 3ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 2ª, en el que la resina de cambio iónico macrorreticular presenta las siguientes características:

- 10. a) una matriz de estireno-divinilbenceno,
- b) una notable porosidad no gelificada, además de una porosidad gelificada,
- c) un radio de poros del orden de 70 a 1200 angstroms aproximadamente,
- 15. d) un área superficial del orden de 18 a 71 m<sup>2</sup> por gramo aproximadamente; y
- e) una densidad aparente del orden de 0,555 a 0,891 aproximadamente.

20. 4ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 3ª, en el que la proporción de ácido sulfónico soluble en aceites, presente en el disolvente hidrocarburo, no es superior al 60% en peso aproximadamente.

25. 5ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 4ª, en el que el disolvente hidrocarburo es un disolvente volátil no aromático.



30. 6ª.- Método de separación de ácido sulfúrico

377735



de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 5ª, en el que la solución hidrocarbonada de ácido sulfónico soluble en aceites no contiene más del 5% en peso aproximadamente de ácido sulfúrico.

5.

7ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 6ª, en el que la resina de cambio iónico macrorreticular se caracteriza por presentar las siguientes propiedades: a) un radio de poros del orden de 170 a 750 angstroms aproximadamente; b) un área superficial de unos 32 m2 por gramo; y c) una densidad aparente de 0,576 aproximadamente.

10.

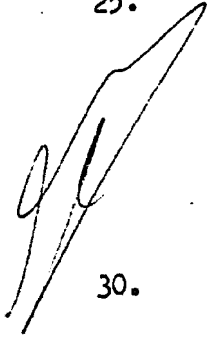
8ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 6ª, en el que la resina de cambio iónico macrorreticular se caracteriza por presentar las siguientes propiedades: a) un radio de poros del orden de 140 a 220 angstroms aproximadamente; b) un área superficial de unos 18 m2 por gramo; y c) una densidad aparente de 0,891 aproximadamente.

15.

20.

9ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 6ª, en el que la resina de cambio iónico macrorreticular se caracteriza por presentar las siguientes propiedades: a) un radio de poros del orden de 210 a 1200 angstroms aproximadamente; b) un área superficial de unos 47 m2 por gramo; y c) una densidad aparente de 0,555 aproximadamente.

25.



30.

10ª.- Método de separación de ácido sulfúrico



de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 6ª, en el que la resina de cambio iónico macrorreticular se caracteriza por presentar las siguientes propiedades: a) un radio de

5. poros del orden de 70 a 300 angstroms aproximadamente; b) un área superficial de unos 71 m<sup>2</sup> por gramo; y c) una densidad aparente de 0,836 aproximadamente.

10. 11ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 8ª, en el que el disolvente hidrocarburo no aromático y volátil es hexano.

15. 12ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 11ª, en el que la solución hidrocarbonosa de ácido sulfónico soluble en aceites, después de ponerse en contacto con la resina de cambio iónico macrorreticular, tiene una relación ácida inferior a 1,0 aproximadamente.

20. 13ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 12ª, en el que la relación ácida es inferior a 0,5 aproximadamente.

25. 14ª.- Método de separación de ácido sulfúrico de una solución hidrocarbonada de ácidos sulfónicos solubles en aceites, según la reivindicación 13ª, en el que la proporción de ácido sulfónico soluble en aceites presente en el disolvente hidrocarburo no es superior al 25% en peso aproximadamente y la solución hidrocarbonosa de ácido sulfónico soluble en aceites no contiene



377735

ne más del 2% en peso aproximadamente de ácido sulfúrico.

15ª.- "METODO DE SEPARACION DE ACIDO SULFURICO DE UNA SOLUCION HIDROCARBONADA DE ACIDOS SULFONICOS SOLUBLES EN ACEITES".

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

Madrid, a 20 de Marzo de 1970.

CONTINENTAL OIL COMPANY.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERO  
P.P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera