



PATENTE DE INVENCION

381816

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>10</u>
SUBCLASE <u>d</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE NEUTRALIZACION DE COMPUESTOS SULFURADOS ORGANICOS Y APARATO PARA SU REALIZACION "

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

Inventores: Mr. William Joseph Gallegher, Jr., y Mr. Gary Richard Johnson.

381816

15 JUN



Extracto de la descripción

El efluente de la sulfatación o sulfonación en película delgada de hidrocarburos alcarilos, alcoholes o etoxilatos mediante trióxido de azufre se mejora de calidad, por ejemplo el contenido en aceite libre, por neutralización con un alcali inmediatamente, es decir en un minuto aproximadamente; también se describe un aparato para proporcionar un tiempo de permanencia variable en el reactor de películas delgadas.

10.

Descripción

Esta invención se relaciona con un método y un aparato para mejorar la calidad de sales sulfatos y sulfonatos orgánicas producidas mediante reacción de trióxido de azufre gaseoso con una delgada película líquida del compuesto orgánico objeto de tratamiento, seguido de neutralización del producto de reacción. En un aspecto, la invención se relaciona con un método y un aparato para controlar el tiempo de permanencia del compuesto de alimentación en contacto con el trióxido de azufre. En otro aspecto, la invención se relaciona con un método y un aparato para la neutralización inmediata del producto de reacción SO_3 .

Es conocida la reacción de trióxido de azufre con varios compuestos orgánicos, tales como hidrocarburos alcaliros, alcoholes y etoxilatos, para efectuar su sulfatación o sulfonación y neutralizar seguidamente el producto de la reacción con un álcali. Una técnica relativamente reciente para llevar a cabo la reacción con trióxido de azufre implica la formación de una delgada película líquida del compuesto orgánico objeto de tratamiento

381816



- y la exposición de tal película a vapor de trióxido de azufre, ordinariamente en mezcla con un gas diluyente inerte. Esta técnica puede llevarse a cabo en un aparato tal como el mostrado en la patente estadounidense
5. nº 3.169.142 de Knaggs y colaboradores, concedida el 9 de febrero de 1965. El gas diluyente ayuda a controlar el ritmo de reacción y a proporcionar la adecuada relación gas: líquido para mover el líquido a través del reactor con un flujo turbulento. El producto de la reacción del trióxido de azufre se neutraliza final y
10. convencionalmente con un hidróxido metálico alcalino. Desgraciadamente, la calidad del producto de tales reacciones no ha sido uniforme y reproducible a un alto nivel.
15. En consecuencia, es un objeto de esta invención proporcionar un método y un aparato para reaccionar trióxido de azufre con un compuesto orgánico, mediante los cuales pueden controlarse con precisión el tiempo de permanencia de la reacción y la subsiguiente
20. neutralización.
- Otros aspectos, objetos y las diversas ventajas de la invención resultarán evidentes tras el estudio de esta descripción, las adjuntas reivindicaciones y el dibujo, en el cual:
25. La única figura comprende un diagrama de flujo esquemático de un aparato adecuado para la puesta en práctica de la invención.
- Con referencia ahora al dibujo, el líquido orgánico a reaccionar con trióxido de azufre se introduce por
30. medio del conducto 10 en la entrada de un reactor 11, que

381816

15



puede ser del tipo descrito en la citada patente y que está preferiblemente provisto de camisa para el control de la temperatura. El trióxido de azufre gaseoso introducido por medio del conducto 12 se mezcla con la deseada cantidad de gas diluyente procedente del conducto 13 mediante un adecuado dispositivo proporcionador, no mostrado, pasándose luego la mezcla al reactor 11. El efluente del reactor 11 puede dirigirse a través de cualquiera de varias trayectorias a un recipiente neutralizador 14, dependiendo de la condición de las válvulas 15-19. Así, 1 si la válvula 15 está abierta y las válvulas 16-19 cerradas, el efluente del reactor 11 pasa directamente por medio del conducto 20 al recipiente neutralizador 14. Si las 10. válvulas 15 y 17 y 18 están cerradas y las 16 y 19 abiertas, el citado efluente pasa por medio del serpentín 21 al recipiente neutralizador 14. Si las válvulas 15, 16 y 19 están 15. cerradas y las válvulas 17 y 18 abiertas, dicho efluente pasa por medio del serpentín 22 al referido recipiente neutralizador. Finalmente, si las válvulas 15, 17 y 19 están 20. cerradas y las 16 y 18 abiertas, el efluente pasa sucesivamente a través de los serpentines 21 y 22 y desde ellos al recipiente neutralizador 14. Los serpentines 21 y 22, como se describirá luego, pueden estar provistos de camisas de control de la temperatura, no mostradas, comprendiendo de hecho unas prolongaciones del reactor 11, cuando 25. se usan. El recipiente 14 está equipado con un adecuado agitador y recibe solución neutralizadora, tal como hidróxido metálico alcalino, por medio del conducto 23, la bomba 24 y la válvula de control 25. El producto neutralizado se retira del neutralizador 14 por medio del conducto 30.

381816

15



- 26, la bomba 27 y la válvula de control 28. El gas diluyente puede retirarse por medio de un conducto de ventilación 29 que, si se desea, puede conectarse a un sistema de vacío, no mostrado. La válvula de control 25 puede accionarse
5. en respuesta a la medición del pH del producto neutralizado mediante un controlador 30 del pH, pudiéndose accionar la válvula de control 28 en respuesta a la cantidad de líquido presente en el neutralizador 14 mediante un controlador 31 del nivel líquido.
10. Como queda dicho, los serpentines 21 y 22 comprenden en esencia unas prolongaciones del reactor 11 y mediante la adecuada manipulación de las válvulas 15-19 puede variarse ampliamente el tiempo de permanencia de la reacción. Una disposición preferida es aquélla en la
15. que el serpentín 22 tiene aproximadamente una longitud doble a la del serpentín 21, de manera que este último añade una unidad de tiempo de permanencia, el serpentín 22 añade dos unidades y ambos serpentines en serie pueden usarse para añadir tres de tales unidades. El ser-
20. pentín helicoidal tiene aproximadamente el mismo diámetro que el tubo del reactor 11, siendo preferiblemente algo menor de diámetro.
- Un importante aspecto de la presente invención consiste en el descubrimiento de que el material sulfatado o sulfonado debe neutralizarse sustancialmente de mane-
25. ra inmediata, es decir en un tiempo aproximado de 1 minuto después del completamiento de la reacción con SO_3 . Se ha comprobado que el mantener este material durante tan sólo
30. 5 minutos causa un incremento en la realación entre aceite libre y material activo del 1 al 3% en peso. Además, la

- 6 - 38 18 16



neutralización inmediata tiene por resultado un perfeccionado color del producto y evita la necesidad de un temple intermedio.

- Debe explicarse que la práctica convencional
5. de sulfatación y sulfonación comprende la recogida del efluente de esta reacción en un recipiente de un tiempo de permanencia relativamente grande, por ejemplo de unos 5 minutos por lo menos, donde se desgasifica de diluyente y gases de SO_3 sin reaccionar, pasando luego a través de
 10. una bomba de carga a la operación de neutralización, que es con frecuencia un circuito de circulación al que se pasa sulfato o sulfonato desgasificados y sal neutralizada y desde el cual se retira producto neutralizado; se ha adoptado este sistema debido a la conveniencia del mismo
 15. y a no reconocer la tendencia a la degradación del material sin neutralizar, incrementándose así indeseablemente el color del producto y su contenido en aceite libre y sal.

- Así, la presente invención considera la realización
20. de la sulfatación o sulfonación con un tiempo de permanencia de la reacción tan corto como sea factible y además la ulterior neutralización del material con la mayor rapidez posible. Esta operación de neutralización puede efectuarse en combinación con la desgasificación en el
 25. recipiente 14 como se describe anteriormente, o menos preferiblemente puede efectuarse mediante una inmediata desgasificación y neutralización separada, como en un neutralizador de circuito.

- La sulfatación o sulfonación de acuerdo con esta
30. invención puede efectuarse sobre los compuestos habi-

38 18 16



15

- tales así tratados por la técnica anterior, tales como los fenoles y alquilfenoles; hidrocarburos aromáticos tales como los diversos derivados bencénicos que contienen un átomo de hidrógeno nuclearmente desplazable y los hidrocarburos aromáticos policíclicos que contienen núcleos naftilos, fenantrilos y antrilos; alcoholes de las series alifática y cicloalifática; compuestos heterocíclicos, tales como tiofeno, piridina y similares; hidrocarburos olefínicos, tales como octeno, deceno, etc.; cicloolefinas
5. y sus derivados alquil-sustituídos, tales como ciclohexeno y etilciclohexeno; éteres y ésteres, tales como éteres metílicos, éter fenilmetílico y los glicéridos de ácidos grasos respectivamente, comprendiendo esta última clase compuestos tales como los monoésteres glicéridos de ácido oléico, etc.; ácidos, tales como el benzoico; y varios derivados de las citadas clases de compuestos que contienen sustitutivos tales como uno o más radicales del grupo que comprende halo, nitro, amino, ceto, carboxilo, etc. También pueden tratarse con SO_3 etoxilatos de varios de
10. estos compuestos.
15. 20.

La sulfonación de uno de los citados compuestos orgánicos se efectúa en el presente método induciendo una marcada turbulencia en una película fluyente del compuesto mediante su incidencia con una corriente a presión de un diluyente inerte y trióxido de azufre vaporizado. El gas diluyente inerte puede presentar varias formas, tales como aire seco, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, dióxido de azufre, un hidrocarburo halogenado o un hidrocarburo parafínico de bajo peso molecular,

25. tal como metano, etano, propano, butano o una mezcla de

30. ellos con otros gases inertes, tales como el subproducto

38 18 16



- gaseoso de una reacción de cracking de hidrocarburos que contenga hidrógeno, metano, etano, propano, etc. El trióxido de azufre, por otra parte, puede proporcionarse mediante un trióxido de azufre líquido estabilizado que posea más de 99% de contenido en SO_3 disponible y ofrecido a la venta con el nombre comercial de "Sulfan". Sin embargo, si se desea, el trióxido de azufre puede presentar la forma de gas de convertidor purificado. Como queda indicado, el trióxido de azufre se diluye con el gas diluyente seco dentro de unos valores de 5:1 a 50:1 entre aire y trióxido de azufre, en volumen.
- 5.
- 10.

- Las condiciones de presión y temperatura dentro de la zona de reacción que comprende al reactor 11, y cuando se usan, a los serpentines 21 y/o 22, variarán ampliamente, dependiendo del material tratado. Típicamente, la presión en la entrada del reactor 11 será inferior a unas $0,3515 \text{ kg/cm}^2$ y la temperatura estará comprendida entre $26,6$ y $38,8^\circ\text{C}$ aproximadamente. Como se comprenderá, tales condiciones no forman parte de esta invención. El tiempo de permanencia en el reactor, que es una parte importante de la invención, se ajusta de tal manera que la deseada sulfatación o sulfonación se consiga sin ningún apreciable exceso de tiempo de permanencia, de modo que el producto pueda neutralizarse inmediatamente. El ajuste principal del tiempo de permanencia se efectúa mediante la longitud del reactor, como queda indicado, pudiéndose realizar los ajustes menores variando la presión del gas en los conductos 12 y 13.
- 15.
- 20.
- 25.

- Seguidamente se describirá la invención con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que
- 30.



son ilustrativos y no limitativos.

Ejemplo 1

Se sulfata en un sistema de reacción como el mostrado en el dibujo una mezcla de alcoholes primarios de cadena recta que contienen números pares de átomos de carbono, de C_{10} a C_{14} . El tubo del reactor 11 tiene aproximadamente 15,24 mm de diámetro interno por 3,048 m de longitud y para obtener el desado tiempo de permanencia de 0,2 minutos aproximadamente, se usa un adicional serpentín helicoidal de 10,16 mm aproximadamente de diámetro interno y unos 1,52 m de longitud, en serie con el reactor 11. El sulfato alcohólico se neutraliza inmediatamente con hidróxido sódico y presenta una relación entre aceite libre y material activo de 2 aproximadamente. Se usan unas condiciones similares para la sulfatación de derivados etoxilados de estos alcoholes y para la sulfonación de un alquilbenceno de un peso molecular medio de 238 aproximadamente.

Ejemplo 2

Se sulfata en un reactor 11 de las mismas dimensiones que en el ejemplo anterior una mezcla de alcoholes primarios de cadena recta y de superior peso molecular, que tienen un número par de átomos de carbono que varían entre C_{16} y C_{22} . El deseado tiempo de permanencia de 0,08 minuto aproximadamente se consigue sin el uso del serpentín helicoidal.

Ejemplo 3

Se reaccionó una mezcla de alcoholes de cadena recta primarios de 16 y 18 átomos de carbono con una proporción de 1,08 moles de SO_3 en un reactor tubular provisto de camisa de $35^{\circ}C$ neutralizándose luego para formar la

381816

15 JUL



sal sodica. Se mantuvo una porción unos 5 minutos después de la reacción con el SO₃ antes de la neutralización, neutralizándose una segunda porción después de 1 minuto aproximadamente de demora. Las propiedades del producto eran

5. las siguientes:

Propiedad	Lapso de 5 minutos	Lapso de 1 minuto
% en peso de material activo	41,0	38,8
Relación en peso aceite: material activo	7,7	5,7
Relación en peso salt material activo	2,9	- -
10. Color Kett (5%)	112	98

Ejemplo 4

En otra prueba efectuada con las condiciones del ejemplo 3, a excepción de que el material de alimentación contenía menores cantidades de los alcoholes de 14 y 20 átomos de carbono, las propiedades del producto obtenido mediante neutralización después de un lapso de sólo 1 minuto aproximadamente, fueron respectivamente de 36,6 a 4,6 y 1,5 y 98.

20. Una vez descrita la invención mediante la provisión de ejemplos específicos de la misma, se comprenderá que no deberán colegirse indebidas limitaciones o restricciones en razón a ellos y que entran en el ámbito de aquélla muchas variaciones y modificaciones.

N O T A

25. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE NEU-



38 18 16 15

REALIZACION DE COMPUESTOS SULFURADOS ORGANICOS Y APARATO PARA SU REALIZACION", con Prioridad de la solicitud de Patente en U. S. A. Serial nº 856.668, de fecha 10 de Septiembre de 1969, según las características esenciales de

5. las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 1ª.- Procedimiento de neutralización de compuestos sulfurados orgánicos y aparato para su realización, cuyo procedimiento se caracteriza en un método de sulfatación o sulfonación de un compuesto orgánico líquido, en
10. el que éste recibe la forma de una película líquida sobre una superficie de cambio térmico sustentadora y confinadora que define una zona de reacción, y se hace incidir una mezcla a presión de gas inerte y trióxido de azufre gaseoso en dicha zona de reacción contra la citada película líquida a una velocidad efectiva para inducir una mezclado turbulencia en la referida película, y caracterizado por
15. que la neutralización del producto líquido de dicha zona de reacción se realiza mediante mezcla con una sal metálica alcalina dentro de un tiempo de 1 minuto aproximadamente después de la salida de dicha zona.
- 20.

2ª.- Procedimiento de neutralización de compuestos sulfurados orgánicos, según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto orgánico se selecciona entre el

25. grupo consistente en alquilbenceno, alcohol y alcohol etoxilado.

3ª.- Procedimiento de neutralización de compuestos sulfurados orgánicos, según la reivindicación 1ª, en el que el tiempo de exposición de la citada película líquida a la referida mezcla a presión es ajustable.

30.



15 JUL 1949

4^a.- Aparato para el procedimiento reivindicado anteriormente y en el que la reacción de un compuesto orgánico líquido con trióxido de azufre gaseoso, se dispone de: un primer reactor tubular, medios para introducir dicho compuesto líquido en forma de película en un primer extremo del citado reactor, medios para introducir una mezcla de gas inerte y trióxido de azufre gaseoso en el primer extremo mencionado del primer reactor, un segundo reactor tubular de configuración esencialmente helicoidal, un recipiente neutralizador, medios para pasar una sal metálica alcalina a dicho recipiente neutralizador, medios para pasar selectivamente fluido desde el segundo extremo del primer reactor a dicho recipiente neutralizador o a un primer extremo del segundo reactor, medios para conectar el segundo extremo del segundo reactor a dicho recipiente neutralizador y medios para retirar producto líquido de este recipiente neutralizador.

5^a.- Aparato para su realización, según la reivindicación 4^a, provisto además de medios para medir el pH del líquido contenido en el citado recipiente neutralizador y medios sensibles a los de medición del pH para regular los medios de paso de una sal metálica alcalina.

6^a.- " PROCEDIMIENTO DE NEUTRALIZACION DE COMPUESTOS SULFURADOS ORGANICOS Y APARATO PARA SU REALIZACION "

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

.../...

12/11

- 13 38 18 16



sente memoria, que consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid, 15 de Julio de 1970

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

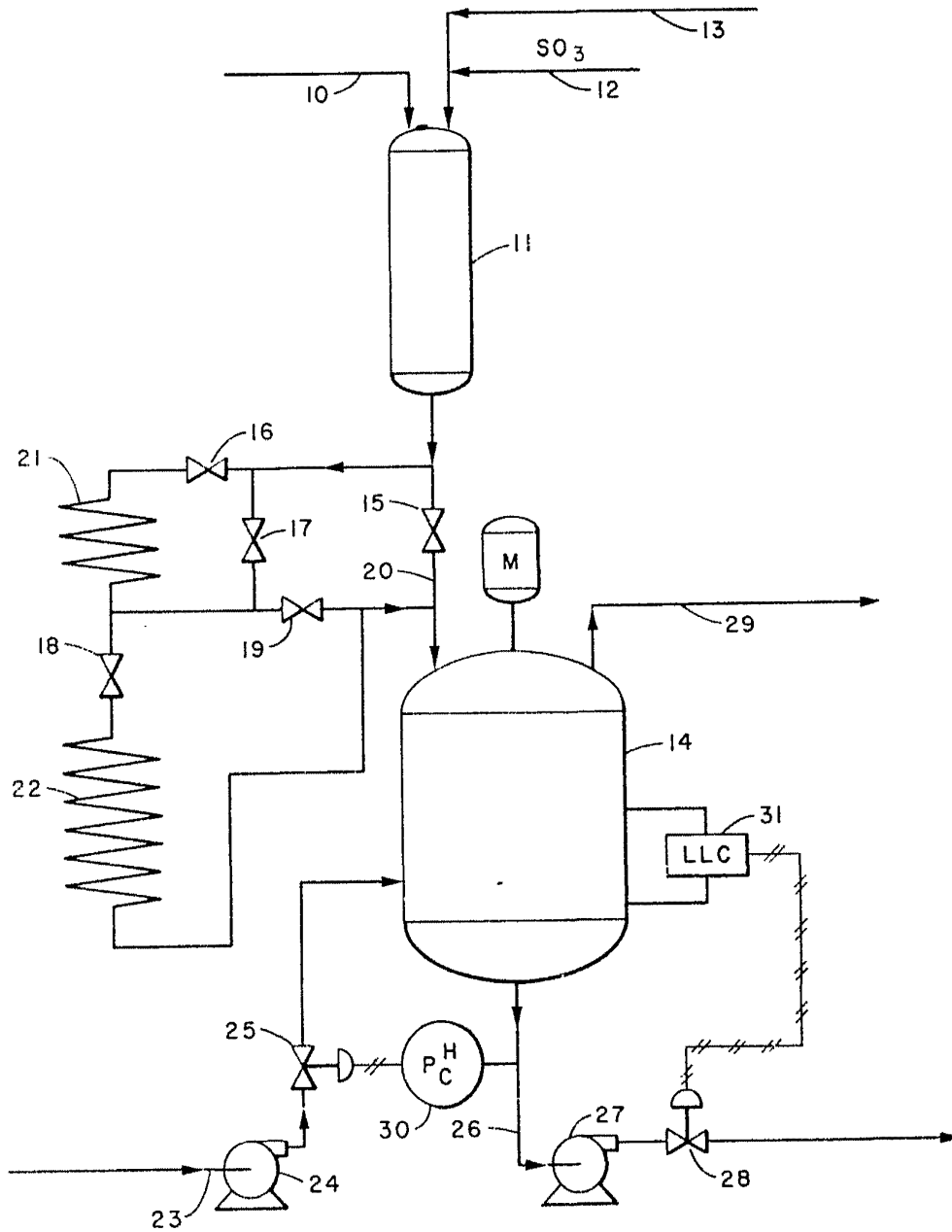
M. J.
Firmado: M. Dolores Jerquera

Vertical stamp or marking on the left side of the page, consisting of a series of small, repeating characters or symbols.

M.

38 18 16

15



Escala variable

Madrid, 15 III. 1970
 CONTINENTAL OIL COMPANY
 LABORATORIO QUÍMICO Y ANALÍTICO
 P. B.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera