

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 430.254	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO 73 33746	22 FECHA 20 de septiembre de 1.973	23 PAIS FRANCIA
--	---------------------------------------	--------------------

24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C, C07B	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

27 TITULO DE LA INVENCION PERFECCIONAMIENTOS EN INSTALACIONES PARA LA PREPARACION CONTINUA DE ACIDOS PARAFIN-SULFONICOS.

28 SOLICITANTE (S) SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Tour Aquitaine, 92400 COURBEVOIE, Francia.

29 INVENTOR (ES) Aristide BOY, Ing., Hubert PASSEDROIT, Ing.

30 TITULAR (ES)

31 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO

**POOR
QUALITY**

PATENTE DE INVENCION

Dossier 1737

Memoria Descriptiva

sobre:

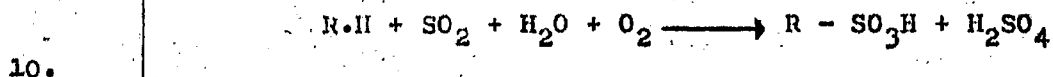
PERFECCIONAMIENTOS EN INSTALACIONES PARA LA
PREPARACION CONTINUA DE ACIDOS PARAFIN-SULFONICOS.

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residente en Tour Aquitaine,
92400 COURBEVOIE, Francia.

La presente invención se refiere a una instalación para la preparación de ácidos parafin-sulfónicos por sulfoxidación fotoquímica de hidrocarburos parafínicos.

5. Los ácidos parafin-sulfónicos son generalmente preparados por la técnica denominada de sulfoxidación según la cual se hace reaccionar simultáneamente el anhídrido sulfuroso y el oxígeno sobre hidrocarburos parafínicos, en presencia de radiaciones fotoactivas, en particular radiación ultravioleta.

La ecuación de la reacción es:



Siendo R un alquilo.

15. En los procedimientos conocidos, la mezcla de SO_2 y de O_2 y las parafinas son llevadas por separado a la zona de reacción. La mezcla gaseosa se introduce en el medio reaccional bajo una forma lo más dividida posible, ya sea con ayuda de un difusor de placa calcinada porosa, o bien con ayuda de un inyector de gas anular dispuesto en la parte interior de la zona de reacción. De una manera general, el flujo de gas se introduce en la parte inferior del reactor bajo una presión suficiente para vencer la presión de la columna de líquido y es dividido en finas burbujas. Sin embargo, las placas calcinadas porosas, al igual que los inyectores anulares de gas u otros distribuidores de orificios del mismo género no permiten obtener o mantener en el tiempo la división deseada del gas en la fase parafínica líquida.

20. En particular, en el caso de las placas o discos porosos, la eficacia de la distribución de gas está limitada a causa de la ausencia de agitación, además las burbujas obtenidas tienen un diámetro notablemente mayor que el de los poros de difusión, favoreciendo la fineza de estos la reunión

25.

30.

5. de pequeñas burbujas o coalescencia. Igualmente se puede hacer notar que la presión necesaria para vencer la presión de la columna de líquido debe ser más elevada para vencer la resistencia al deslizamiento en el interior del material poroso, teniendo este último además una fácil tendencia a obstruirse en superficie.

10. En cuanto a los distribuidores de orificios, de realización compleja, no aportan, como los difusores porosos, más que una agitación débil o inexistente, lo que reduce considerablemente la eficacia de la distribución del gas en el líquido.

15. En efeco, es practicamente imposible haber recurrido a los agitadores clásicos (turbinas o discos de paletas, ruedas con álabes, hélices) ya que son generadores de vibraciones, aumentando estos últimos considerablemente los riesgos de rotura de los elementos de vidrio o de cuarzo del reactor fotoquímico.

20. Asi pues, la reacción de sulfoxidación no se realiza en buenas condiciones como consecuencia de una mala transferencia de los gases y en particular del oxígeno en la parafina.

25. La invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes y procurar un procedimiento que asegure una mejor transferencia de los reactivos de la fase gaseosa hacia la fase líquida.

30. Según este procedimiento, destinado a la preparación continua de ácidos parafin-sulfónicos por sulfoxidación fotoquímica de hidrocarburos parafínicos, que comprende la reacción de una mezcla gaseosa de anhídrido sulfuroso y de oxígeno sobre una fase parafínica líquida, una parte de la mezcla gaseosa es

inyectada en la fase líquida bajo la forma de una fina dispersión en una fracción de reciclado de la fase parafínica que sirve de vehículo a la mezcla gaseosa.

5 Esta inyección de los reactivos en la zona de reacción facilita a la vez la transferencia de oxígeno, la recirculación y la agitación del medio reaccional, sin vibraciones peligrosas.

10 Además de las condiciones operatorias que serán precisas a continuación, la invención comprende una instalación para la puesta en práctica del procedimiento mencionado anteriormente.

15 Según la invención, este dispositivo se caracteriza porque para la inyección de la mezcla gaseosa en el reactor que contiene la fase parafínica, se utiliza al menos un hidroyector que comprende de manera usual orificios de llegada de fluido motor, de aspiración y de impulsión, cuyo orificio de impulsión desemboca en el reactor, en tanto que el orificio de aspiración se une a una alimentación nueva o reciclada de mezcla gaseosa de anhídrido sulfuroso y de oxígeno
20 y que el orificio de llegada del fluido motor se une a las canalizaciones de reciclado de medio reaccional y eventualmente de alimentación de parafinas nuevas.

25 En la medida en que el orificio de aspiración se une a la zona de reacción que contiene la fase gaseosa, esta forma de introducción evita además tener que utilizar un compresor para el reciclado de los reactivos gaseosos.

30 La invención, en tanto en lo que respecta al procedimiento en la instalación para la puesta en práctica se pondrá de manifiesto a continuación con el transcurso de la descripción que sigue, dada unicamente a título de ejemplo.

con referencia a los dibujos anexos, en los que:

La figura 1 ilustra esquemáticamente una forma de ejecución de hidroyector utilizable en un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

5. La figura 2 ilustra esquemáticamente la sección reacción de este dispositivo.

La figura 3 muestra una disposición de los hidroyectores prevista por la invención en el dispositivo anterior.

10. La figura 4 representa esquemáticamente una variante de un reactor equipado de un hidroyector utilizable en el dispositivo de la figura 2.

Si se hace referencia más particularmente a la figura 1, la cual muestra bajo la forma esquemática un hidroyector 9 utilizado para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, este hidroyector comprende una tobera motriz 10 en la que se admite, por un orificio de llegada 11, el fluido motor a presión. Esta tobera motriz que forma convergente, y que termina en un cuello, desemboca en una cámara 12 o tubo en horquilla de aspiración, unida a una fuente del gas a aspirar.

20. En el eje de la tobera 10, y partiendo del tubo en horquilla de aspiración 12, se dispone una tobera de expansión 13 que comprende un convergente o mezclador 14, en el que estalla el fluido motor acelerado en la tobera 10 y cuya energía potencial se transforma en velocidad, por ende en energía cinética.

25. En este mezclador se opera la transferencia de cantidades de movimientos entre el fluido motor y el gas aspirado, de tal modo que a la salida del mezclador la velocidad de los dos fluidos sea homogénea.

30.

El mezclador 14 es seguido de un cuello de difusor 15 y de un difusor divergente 16 en el que la velocidad es transformada en presión, que se remata por un orificio de impulsión 17. Como se vera a continuación, este último desemboca en el reactor.

5.

La figura 2 ilustra esquemáticamente una forma de realización de un dispositivo destinado a la puesta en práctica del procedimiento de sulfoxidación fotoquímica según la invención.

10.

Este dispositivo comprende un reactor cilíndrico 20, en cuyo eje se dispone una lámpara 21 generadora de rayos ultravioleta, en particular de una lámpara de vapor de mercurio que tenga por líneas de espectro de emisión principales 3020 Å, 3130 Å, 3650 Å y 4047 Å.

15.

Contiene una fase líquida parafínica 22, coronada de una fase gaseosa 23, respectivamente alimentadas por los circuitos de alimentación 24 y 25, consistiendo la fase gaseosa en una mezcla en proporciones apropiadas de anhídrido sulfuroso y de oxígeno, mientras que la fase líquida o fase parafínica proviene para parte de parafinas nuevas por una llegada 26 y para parte de una fracción ligera, constituida de parafina y que contiene menos de 0,3% de ácido sulfónico que proviene, por un conducto 28, de un decantador 27 en el que es vehiculado el medio reaccional por una canalización 29 sobre la que se dispone una bomba 38.

20.

25.

En este decantador 27, la fracción pesada formada por una solución de ácido sulfónico y sulfúrico es extraída por 30 y después tratada, por ejemplo como se describe en la patente francesa de la entidad solicitante, publicada con el nº 2.102.540 (nº de registro nacional 70 29 211 del 7 de

30.

Agosto de 1970) para la separación de los ácidos sulfónicos.

5. En el interior del reactor 20, la homogeneización de la fase líquida, que contiene una cantidad conveniente de agua añadida por una conducción no representada, y de la fase gaseosa, se consigue por medio de un circuito de reciclado líquido 31 que comprende un refrigerante 32 cuya misión es la de eliminar de la solución parafínica que le atraviesa las calorías que provienen a la vez de la lámpara 21 y de la exotermicidad de la reacción.
10. Esta solución parafínica reciclada alimenta unos inyectores 33, 34, 35, en número de tres en este ejemplo, análogos al inyector 9 descrito en la figura 1, desembocando los orificios de impulsión 17 de estos inyectores en la fase líquida contenida en el reactor 20, a niveles escalonados de
15. éste último, conectándose los orificios de aspiración de estos inyectores por una canalización 37 a la fase gaseosa 23 presente en la parte superior del reactor.
20. La figura 3 ilustra con más detalle el reactor 20 y los inyectores 33, 34, 35 dispuestos de manera que los ejes de sus orificios de impulsión sean sensiblemente tangenciales a la pared del reactor.
25. Merced a esta disposición y al escalonamiento de los inyectores según la altura del reactor, se obtiene una agitación homogénea y un aumento de las zonas de turbulencia favorables, en particular a la transferencia del oxígeno en la parafina.
30. Es evidente que otras disposiciones del o de los hidroinyectores en el reactor pueden ser adoptadas. Así pues, por ejemplo, como lo muestra la figura 4 se puede utilizar un hidroinyector 40, análogo al representado esquemáticamente en

5. la figura 1, cuyo eje del orificio de impulsión se confunde o es paralelo al eje del reactor 20, encerrando dicho reactor, como se ha dicho más arriba, una fase parafínica líquida 22 (que contiene una cantidad conveniente de agua), coronada de una fase gaseosa reactiva 23 y que comprende entonces varias lámparas 21, dispuestas simétricamente alrededor del hidroyector. El orificio de entrada 11 de este hidroyector se une a una conducción 36 de llegada del fluido motor a presión, estando constituido dicho fluido por una fracción del medio reaccional trasegada por la conducción 31 y después impulsada en la conducción 36 con ayuda de una bomba 38. Una de las conducciones 31 o 36 puede estar igualmente provista de un refrigerante no representado. En la conducción 36 se monta una derivación 29 para la toma de una parte del medio reaccional trasegada por la conducción 31, siendo tratada dicha parte como se describe más arriba respecto a la figura 2, con vistas a separar las parafinas de la fase acuosa que contiene los ácidos sulfónicos, y siendo entonces la fase acuosa tratada para así extraer los ácidos sulfónicos por cualquier método apropiado.

20. El hidroyector se monta en el reactor de tal modo que su orificio de impulsión 17 quede situado por debajo de la superficie libre de la fase líquida 22 y que las aberturas del tubo en horquilla de aspiración 12 del citado inyector queden colocadas en la zona del reactor que contiene la fase gaseosa reactiva 23.

25. La alimentación del reactor en fase gaseosa reactiva (mezcla de oxígeno y de SO_2) es asegurada por una conducción 25, mientras que la fase parafínica, que proviene para una parte de parafinas nuevas llevadas por la conducción 26 y para

30.

otra parte de las parafinas separadas de la fase acuosa sulfónica y recicladas por la conducción 28, es inyectada en el reactor 20 por la conducción 24.

5. Las parafinas utilizadas en el procedimiento según la invención son aquellas en C_7 a C_{30} , preferentemente en C_{10} a C_{20} .

10. La mezcla gaseosa reactiva de SO_2 y O_2 es utilizada en una proporción molar $SO_2:O_2$ comprendida entre 1:1 y 20:1, y preferentemente igual o próxima de 2:1, lo que es la proporción estequiométrica.

15. La reacción es conducida a una temperatura comprendida entre 0° y $80^\circ C$, preferentemente entre 10 y $50^\circ C$, y a una presión relativa que va de 0 a 20 atmósferas e incluso más, inclinándose sin embargo la preferencia a presiones relativas comprendidas entre 0 y 5 atmósferas.

20. Como ya se ha indicado, la mezcla reaccional procedente del reactor es dirigida al menos parcialmente (figura 2) hacia un decantador donde una parte de la parafina se separa de la fase acuosa que contiene los ácidos sulfónicos, siendo reciclada la parafina separada hacia la zona de reacción.

25. La fase acuosa bruta que contiene los ácidos sulfónicos es tratada según procedimientos conocidos en sí, en particular por el procedimiento descrito en la patente francesa de la entidad solicitante ya citada, para separar así los ácidos sulfónicos.

30. Los ensayos y medidas efectuados en el dispositivo que acaba de ser descrito han puesto en evidencia una clara mejora de la producción, en particular por un aumento de la capacidad de transferencia de oxígeno de una instalación de sulfoxidación equipada, según la invención, de hidroinyectores.

con respecto a las instalaciones equipadas, de manera usual, para la introducción de la mezcla gaseosa reactiva de distribuidores porosos o de orificios.

5. Esta mejora es puesta en evidencia por los ejemplos siguientes dados a título no limitativo:

EJEMPLO 1

La instalación utilizada corresponde a la descrita con referencia a las figuras 1 a 3.

10. Se emplea como fase parafínica un corte comercial que contiene parafinas normales C_{14} a C_{17} . La mezcla gaseosa reactiva es una mezcla de SO_2 y de oxígeno en una proporción molar $SO_2:O_2$ igual a 2: 1.

15. La reacción es conducida a una temperatura de $35^{\circ}C$ manteniendo una presión relativa de 0,1 atmósferas en el reactor, siendo llenado dicho reactor a los tres cuartos de parafina y para el cuarto superior de mezcla gaseosa reactiva.

Tres hidroinyectores son montados a lo largo de la pared vertical del reactor y repartidos a distancias regularmente escalonadas a partir del fondo.

20. Un caudal total de $6,4 m^3/h$ de medio reaccional es reciclado sobre el conjunto de los tres inyectores. Este caudal de medio reaccional provoca un caudal de reciclado de la mezcla gaseosa reactiva de $25 m^3/h$ en total.

25. Con un alumbrado regular de la zona reaccional por un sistema emisor de rayos ultravioleta, cuya potencia útil es de aproximadamente 650 vatios, la producción de ácido parafin-sulfónico es de 95 moles/h. La cantidad de ácido sulfónico producida durante el mismo tiempo es de 95 moles/h aproximadamente. El consumo de SO_2 y O_2 corresponde prácticamente a la estequiometría de la reacción.
- 30.

EJEMPLO 2

5. Para la realización de este ejemplo, dado a título comparativo para ilustrar el arte anterior, se ha modificado el dispositivo utilizado para la puesta en práctica del ejemplo 1 retirando los hidroyectores y sustituyéndolos por una placa de acero inoxidable calcinado, que se dispone en el fondo del reactor y a través de la cual se inyecta la mezcla gaseosa reactiva de SO_2 y de oxígeno (proporción mola $\text{SO}_2:\text{O}_2 = 2:1$), teniendo dicha placa un diámetro ligeramente inferior al de dicho reactor.

10. El caudal de la mezcla gaseosa reactiva inyectada a través de la placa porosa es aproximadamente tres veces el caudal correspondiente a la estequiometría de la reacción, mientras que las otras condiciones operatorias, a saber alumbrado, temperatura, presión, y caudal de parafina, permanecen las indicadas en el ejemplo 1.

15. En estas condiciones, la producción de ácido parafin-sulfónico es únicamente de 42 moles/h.

EJEMPLO 3

20. Se opera en condiciones análogas a las descritas en el ejemplo 1, pero teniendo en servicio únicamente dos hidroyectores con un caudal total de líquido motor (mezcla reaccional) de $4,8 \text{ m}^3/\text{h}$, lo que provoca un caudal de mezcla gaseosa reactiva reciclada igual a $14 \text{ m}^3/\text{h}$.

25. La producción de ácido parafin-sulfónico es igual a 64 moles/h.

EJEMPLO 4

30. Se opera en condiciones análogas a las descritas en el ejemplo 1, poniendo en servicio un solo hidroyector. El caudal de fluido motor es igual a $2,4 \text{ m}^3/\text{h}$, lo que provoca

un caudal de mezcla gaseosa reactiva de 9 m³/h.

Se obtiene todavía 45 moles/h de ácido parafin-sulfónico.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10 1.- Perfeccionamientos en instalaciones para la preparación continua de ácidos parafin-sulfónicos, caracterizados porque dicha instalación comprende un reactor que contiene fase parafínica, en el cual se inyecta una mezcla gaseosa, utilizándose al menos un hidroinyector que comprende
15 de manera usual orificios de llegada de fluido motor, de aspiración y de impulsión, cuyo orificio de impulsión desemboca en el reactor, mientras que el orificio de aspiración se conecta a una alimentación nueva o reciclada de mezcla gaseosa de anhídrido sulfuroso y de oxígeno y porque el orificio de llegada de fluido motor se conecta a las canalizaciones de reciclado de medio reaccional y eventualmente de alimentación de parafinas nuevas.

25 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el eje del orificio de impulsión del hidroinyector es sensiblemente tangencial a la pared del reactor.

30 3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque dicha instalación comprende una pluralidad de hidroinyectores repartidos en altura sobre la pared del reactor.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el eje del orificio de impulsión del o de los hidroinyectores utilizados es paralelo al eje longitudinal del reactor, y en particular se confunde con dicho eje en el caso de un hidroinyector único.

5
10
5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque el orificio de impulsión del hidroinyector está situado por debajo de la superficie libre de la fase parafínica, mientras que los orificios de aspiración del mencionado hidroinyector desembocan directamente en una zona del reactor que contiene la fase gaseosa reactiva.

15
6.- Perfeccionamientos en instalaciones para la preparación continua de ácidos parafin-sulfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

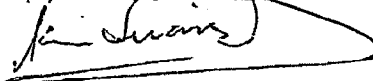
Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 JUL 1976

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE

J. GOMEZ ACEBS Y NOBET

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



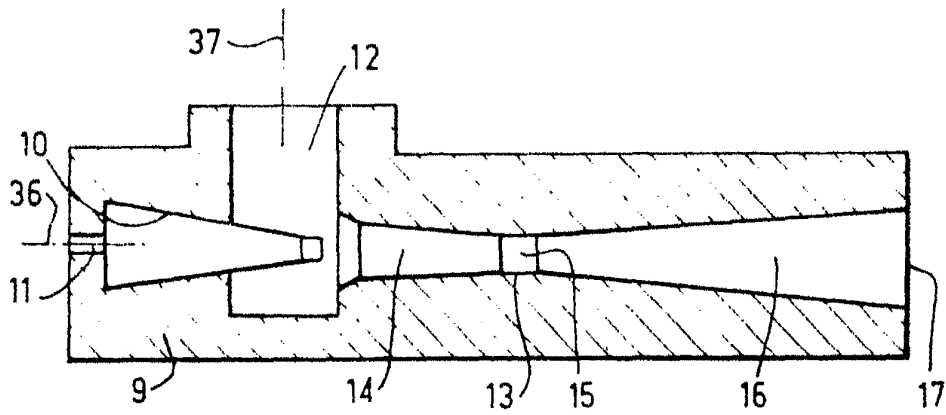


FIG. 1

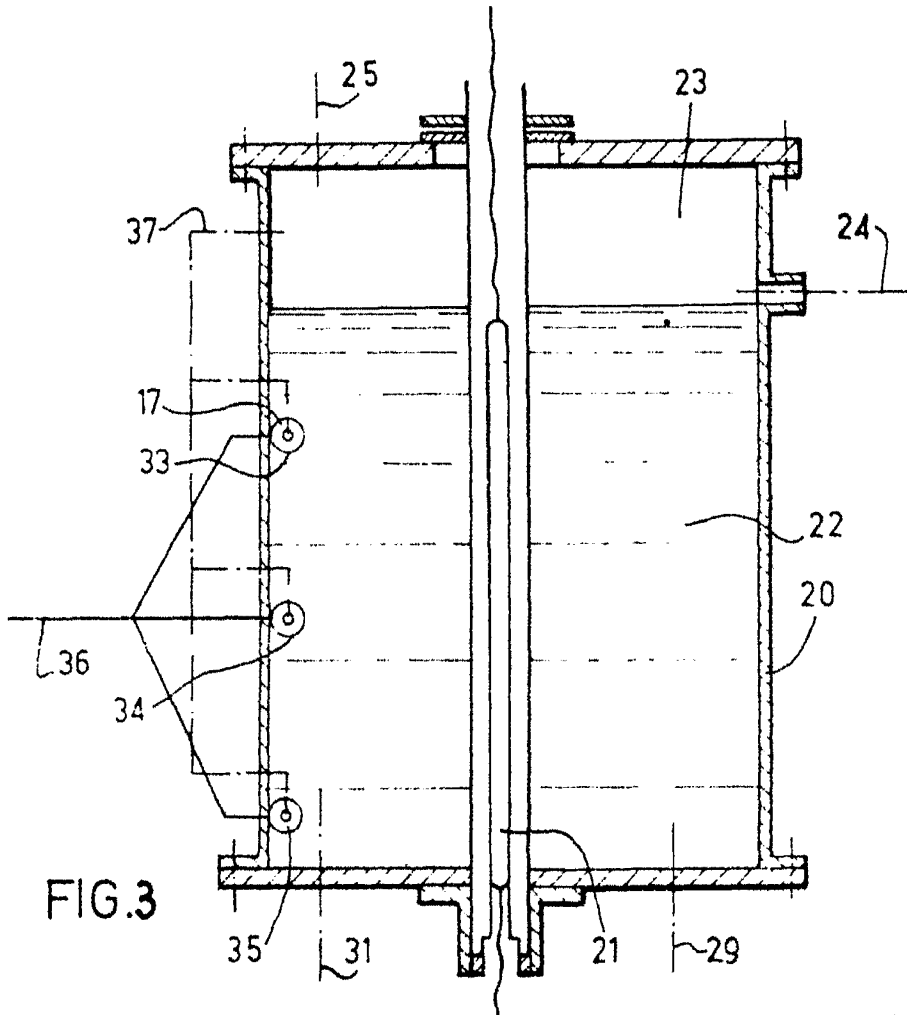
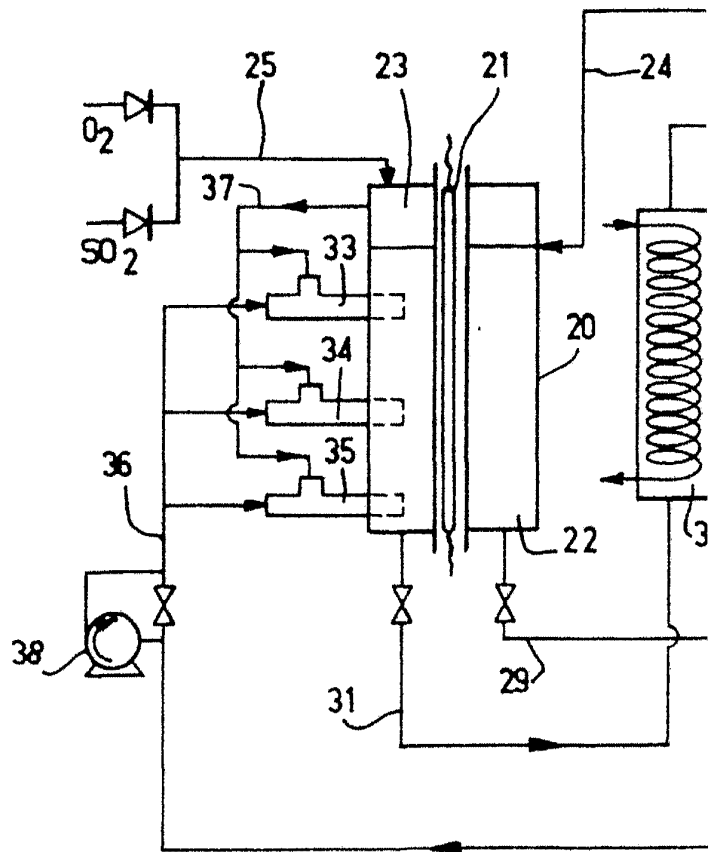


FIG. 3

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37

Leis Suave



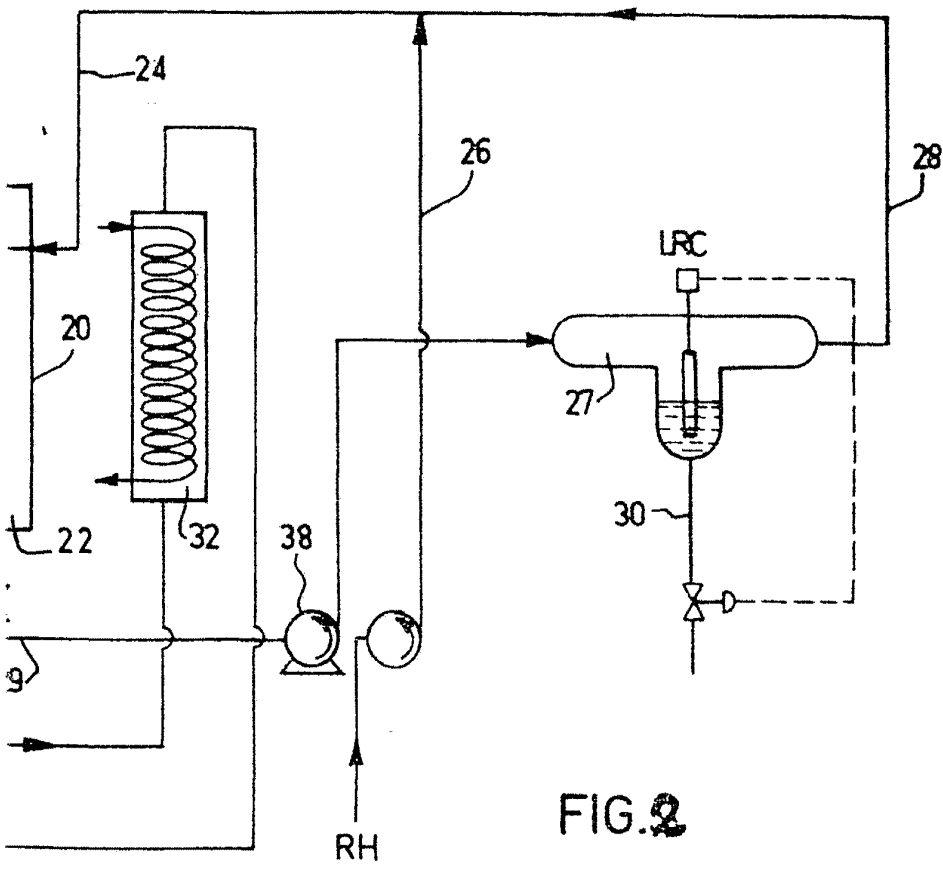


FIG. 2

Handwritten signature and notes in the bottom right corner.

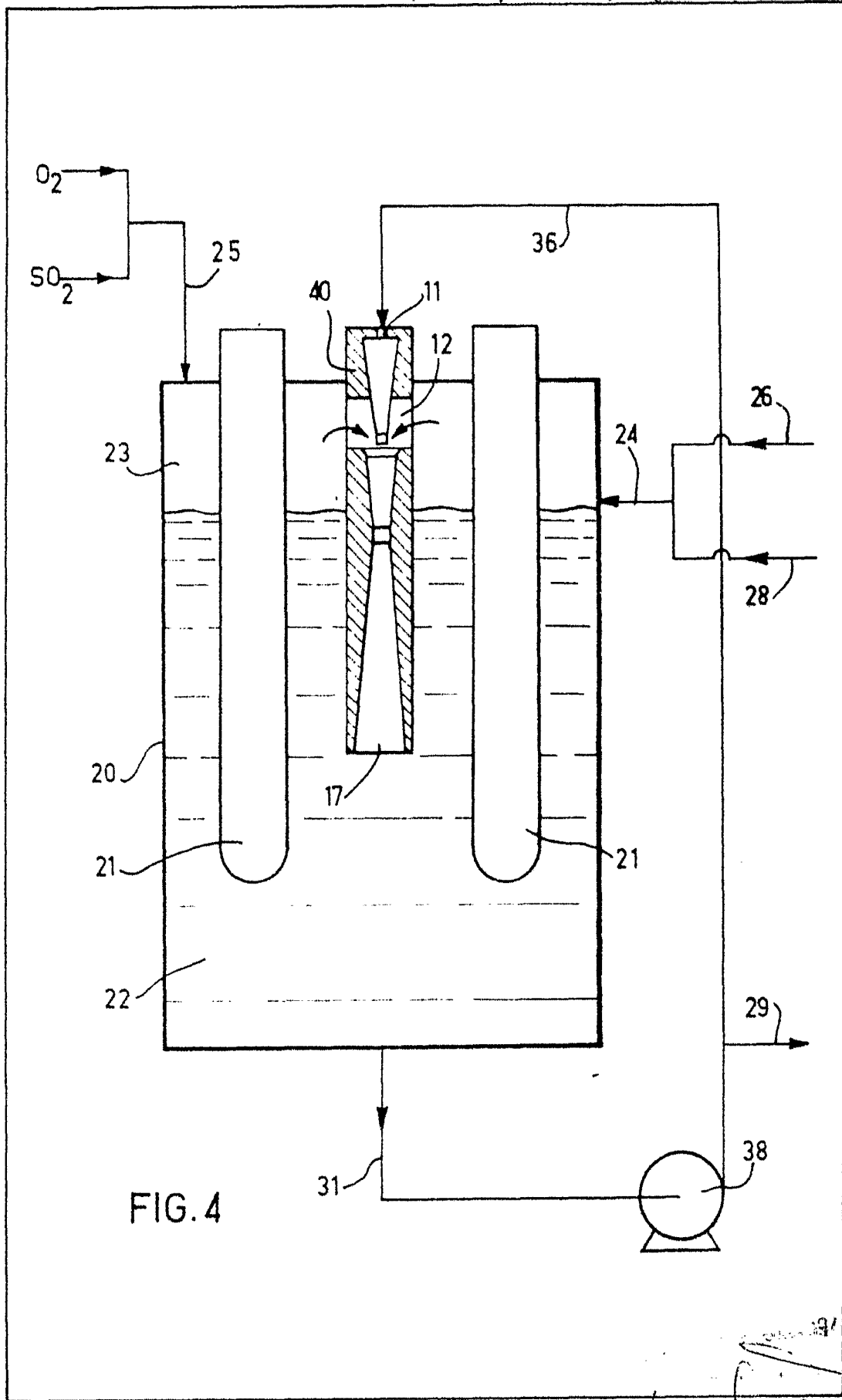


FIG. 4

Handwritten signature and date:
19/11/52
C. S. M. M. M.