

14 MAR. 1978

ES

NUMERO	460504
FECHA DE PRESENTACION	7-7-77

AI



ESPAÑA

CONCEDIDA

Case 191 V

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
19155 A/77	11 Enero 1977	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C/C11D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la obtención de ácidos alquilsulfónicos purificados"		
71 SOLICITANTE (S)		
EUTECO S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Viale Umberto 90 - 07100 Sassari (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Claudio Divo Paolo del Pino		
73 TITULAR (ES)		
EUTECO S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a un procedimiento para la purificación de los ácidos alquilsulfónicos de cadena alquílica lineal, de productos brutos de sulfoxidación, en particular de las mezclas obtenidas en la reacción de sulfoxidación de parafina lineal que, juntamente con los ácidos alquilsulfónicos, contienen ácido sulfúrico, agua y parafina lineal hidrotrópicamente disuelta.
10. Los ácidos sulfónicos de cadena lineal, especialmente aquellos que contienen en la cadena alquílica un número de átomos de carbono de 10 a 20, debido a su óptima propiedad tensioactiva, pueden utilizarse ventajosamente como emulgentes o como ingredientes en la formulación de detergentes.
15. En particular debido a su completa y rápida biodegradabilidad son útiles como productos que reducen al máximo los riesgos de contaminación cuando se introducen en el agua de descarga, una vez terminado su empleo, o bien el empleo de las formulaciones que los contienen.
20. La preparación de los ácidos alquilsulfónicos de cadena lineal (llamados en adelante simplemente ácidos sulfónicos), puede llevarse a cabo con diversos procedimientos, haciendo reaccionar, por lo general, las parafinas lineales con anhídrido sulfuroso y oxígeno en presencia de luz ultravioleta, o de radiaciones gamma, o de ozono, o bien de otros iniciadores radicálicos.
25. En el medio de reacción puede adicionarse una cantidad apropiada de agua, cuya presencia determina una pronta separación del producto de la fase parafínica, inhibe

eficazmente la formación de los ácidos sulfónicos e impide el ensuciamiento de las paredes de la lámpara cuando la reacción está promovida por radiaciones ultravioletas.

5. El producto de reacción bruto está constituido por una mezcla homogénea de ácidos sulfónicos, agua y parafinas lineales, con un contenido de dichos constituyentes variable en función de las condiciones con que se lleva a cabo la reacción, si bien en la práctica la relación molar entre los ácidos sulfónicos y el ácido sulfúrico formado está siempre alrededor de 1.

10. Estos productos brutos deben someterse a tratamientos oportunos con el fin de separar un alquilsulfonato alcalino (generalmente sódico) cualitativamente aceptable y la parafina lineal inalterada para su reciclaje a la reacción.

15. En particular, el dato específico para el alquilsulfonato sódico requiere que el contenido de sulfato sódico no supere el 6,5% en peso, sobre el peso total de alquilsulfonato sódico y sulfato sódico. Dicho de otro modo por cada 100 moles de alquilsulfonato sódico deben estar presentes no más de 15 moles de sulfato sódico.

20. Según una técnica conocida la mezcla del producto bruto de sulfoxidación se diluye con un alcohol de bajo peso molecular, no soluble en parafinas lineales, como por ejemplo el metanol y el etanol, con el fin de provocar la separación de las parafinas lineales de una fase acuoso-orgánica que contiene el alcohol, los ácidos sulfónicos y el ácido sulfúrico.

Luego se neutraliza la fase acuoso-orgánica con

hidróxido alcalino y generalmente con hidróxido sódico.

De este modo una gran parte del ácido sulfúrico se separa bajo forma de su sal alcalina que se filtra y aparta.

5. La solución resultante de la filtración, conteniendo los ácidos sulfónicos bajo forma de sal alcalina se somete a evaporación con recuperación del alcohol que se recicla y de los alquilsulfonatos alcalinos, que constituyen el producto acabado.

10. El procedimiento descrito es económicamente desventajoso sea por la gran cantidad de hidróxido alcalino requerido como por la gran cantidad de hidróxido alcalino requerido para transformar el ácido sulfúrico en su sal, así como por la pérdida no despreciable de alquilsulfonatos que permanecen englobados en el sulfato alcalino precipitado,

15. la dificultad operativa conexas con la presencia de sulfato alcalino en forma de cristales finísimos, con consiguiente posibilidad de incrustación en los tubos y dificultad de filtración.

20. En resumen, la cantidad de sulfato alcalino presente en el alquilsulfonato resulta aún sensible y superior a los límites aceptables.

Según otra técnica conocida la solución en bruto de sulfoxidación se calienta a temperatura elevada, con o sin evaporación de agua, hasta que se separan dos fases.

25.

La fase pesante, constituida por una solución acuosa de ácido sulfúrico, se decanta a alta temperatura y se elimina. La fase ligera contiene la parafina lineal y los ácidos sulfónicos.

5. La parafina puede eliminarse de dicha fase ligera mediante dilución de ésta con un disolvente orgánico inmiscible o poco miscible con las parafinas lineales, pero miscible con los ácidos sulfónicos, como los alcoholes metílico y etílico. Luego se procede a la neutralización de los ácidos sulfónicos, después la separación de las parafinas lineales y la recuperación del disolvente orgánico.
10. Si bien en este caso no se obtienen resultados completamente satisfactorios, sobretudo porque el empleo de temperaturas elevadas comporta, invariablemente, una cierta descomposición de los ácidos sulfónicos y, consiguientemente una reducción de la calidad tanto del producto acabado como de las parafinas lineales destinadas al reciclado.
15. Otra técnica conocida prevée la adición al producto bruto de la sulfoxidación de un alcohol elegido entre los que tienen un número de átomos de carbono superior a 4 y generalmente de 5 a 12.
20. De este modo una gran parte del ácido sulfúrico contenido en el producto bruto se separa como fase acuosa, mientras que la fase orgánica contiene los ácidos sulfónicos, el alcohol, las parafinas lineales inalteradas y cantidades menores de agua y de ácido sulfúrico. Esta fase orgánica se somete a tratamientos particulares para la separación del alcohol y de las parafinas lineales destinadas al reciclado y para la recuperación de los ácidos sulfónicos, que constituyen el producto acabado, generalmente en forma de sal sódica.
- 25.

La técnica que prevée el empleo de los alcoholes

para reducir el contenido de ácido sulfúrico en el producto bruto de la sulfoxidación, comporta inconvenientes no despreciables.

5. En efecto, la presencia de ácidos fuertes a la temperatura con que se opera puede dar lugar a la transformación de dichos alcoholes en olefinas, con la pérdida consiguiente de disolvente alcohólico y necesidad de purificación de éstas antes del reciclo.

10. Por otra parte resulta crítica la separación de los alcoholes de punto de ebullición mas elevado de las parafinas lineales.

15. Por otra parte la presencia de alcoholes en las parafinas lineales de reciclo es indeseable por cuanto interfiere negativamente sobre el rendimiento de sulfoxidación y determina la formación de subproductos indeseados.

20. La técnica que comporta el empleo de los alcoholes es honerosa ya sea por el empleo de disolventes costosos, como por el gasto de energía ligado a las condiciones operativas requeridas para la recuperación de los propios alcoholes, así como la destilación azeotrópica que comporta el consumo de sensibles cantidades de vapor.

25. Constituye por consiguiente el objeto de la presente invento un procedimiento sencillo y económico conveniente que permite la separación cuantitativa, o prácticamente cuantitativa, de ácidos sulfónicos con elevada pureza de los productos brutos respectivos de sulfoxidación.

Este procedimiento consiste, esencialmente, en adicionar a un producto bruto de la sulfoxidación de las parafinas lineales conteniendo de 10 a 20 átomos de carbono

- por lo menos un éter alifático no cíclico, con una temperatura de ebullición inferior a 150°C, con el fin de provocar la separación de una fase pesante constituida esencialmente por el ácido sulfúrico en solución acuosa, por una
5. fase ligera acuoso-orgánica conteniendo los ácidos sulfónicos, el éter y las eventuales parafinas lineales presentes en dicho producto bruto, en separar las dos fases y recuperar el éter y los ácidos sulfónicos de la fase acuoso-orgánica.
10. Según el procedimiento del presente invento pueden tratarse los productos brutos de sulfoxidación tal cual, o bien los parcialmente concentrados, y también los desprovistos parcialmente o totalmente de las parafinas lineales.
- Mas concretamente la mezcla de producto bruto de
15. sulfoxidación, desprovista del anhídrido sulfuroso y después de una eventual evaporación del agua, se mezcla con al menos un éter alifático no cíclico, con punto de ebullición inferior a 150°C, en cantidad de 100 a 500 partes en peso, por cada 100 partes en peso de ácidos sulfónicos contenidas en dicha mezcla.
20. Alternativamente se adiciona el éter a los productos brutos de sulfoxidación de los que se ha separado previamente las parafinas lineales, por ejemplo mediante tratamiento con alcohol metílico o etílico.
25. Si bien en este caso se utiliza una cantidad de éter de 100 a 500 partes en peso por cada 100 partes en peso de ácidos sulfónicos contenidas en la mezcla de producto bruto.
- Entre los éteres se pueden utilizar, ventajosa-

mente, el éter dietílico, el éter dipropílico, el éter dibutílico, el éter diisopropílico, el éter diisobutílico o los éteres mixtos como el metilbutílico, el metilpropílico y otros, solos o en mezcla. Es importante que el contacto entre el éter y la mezcla de producto bruto de sulfoxidación se produzca a temperaturas inferiores a las de ebullición del éter.

5. En general se opera a temperatura del ambiente (20-25°C) o superiores y, de preferencia, entorno a 40-60°C, eventualmente bajo ligera presión (2-3 atmósferas) con el fin de evitar la ebullición de los éteres de punto de ebullición mas bajo.

Estas condiciones garantizan también una más rápida y eficaz separación de las fases.

15. Separando la fase pesante, constituida por ácido sulfúrico acuoso, la fase ligera conteniendo los ácidos sulfónicos, el éter y eventualmente las parafinas lineales, se neutraliza con un hidróxido alcalino y luego se somete a tratamiento de recuperación del éter (que viene reciclado), de las parafinas lineales y de los ácidos sulfónicos en forma de alquilsulfonatos alcalinos. Generalmente se utiliza el hidróxido sódico para la neutralización.

20. Considerado el bajo punto de ebullición de los éteres, su recuperación y su separación cuantitativa de las parafinas lineales a reciclar, resulta fácilmente conseguible mediante destilación y no comporta problemas de particular dificultad y costos para el proceso.

25. Cuando se opera con los éteres de punto de ebullición mas bajo, o cuando se destila a presión inferior a

- la atmosférica en el caso de los éteres de punto de ebullición mas elevado, se puede proceder a la recuperación de tales éteres sin previa neutralización de los ácidos sulfónicos. La temperatura con que se opera durante la recuperación,
5. es, en efecto, suficientemente baja para no provocar la degradación apreciable de los ácidos sulfónicos resultantes.
- Así pues, según una forma de realización del presente invento se adiciona el éter a un producto bruto de sulfoxidación desprovisto del anhídrido sulfuroso disuelto.
10. Se provoca de este modo la separación de una fase pesante constituida por el ácido sulfúrico acuoso y por una fase ligera orgánica conteniendo los ácidos sulfónicos.
- La base ligera se neutraliza con hidróxido alcalino y se somete a destilación para la recuperación del éter y luego a evaporación bajo estrato sutil, a una presión inferior a la atmosférica, para la recuperación de las parafinas lineales. Los alquilsulfonatos sódicos se recuperan como productos de fondo y poseen características cualitativas idóneas para el empleo como productos de base para la
15. formación de detergentes o emulgentes.
- Según otra forma de realización el producto bruto de sulfoxidación se mezcla con metanol para separar las parafinas lineales en ésto contenidas.
- La solución metanólica resultante se somete a evaporación para la recuperación del metanol.
20. Al residuo así obtenido se adiciona éter para provocar la separación del ácido sulfúrico bajo forma de solución acuosa.
- Después de neutralización de la fase etérea me-

dian­te hidróxido alcalino, se recupera el éter mediante evapora­ción, con la obtención de un residuo constituído esencialmente por alquilsulfonatos alcalinos.

5. Los ácidos sulfónicos y alquilsulfonatos alcalinos correspondientes obtenidos con la forma de realización descrita, se caracterizan por una elevada pureza y, en particular, contienen cantidades suficientemente bajas de ácido sulfúrico y por consiguiente de su sal alcalina, con el fin de poder utilizarse en las formulaciones detergentes ya sea en polvo, líquido, o en las formulaciones de emulgentes.

10. El invento se ilustrará ahora por medio de los ejemplos experimentales que no constituyen sin embargo, limitación alguna de su esencia.

EJEMPLO 1.

15. A 1000 gramos de un producto bruto obtenido de la reacción de sulfoxidación de una mezcla de parafinas lineales, previamente desprovista del anhídrido sulfuroso contenido y con la composición siguiente:

20.	ácidos sulfónicos	21,9% en peso
	ácido sulfúrico	7,4% en peso
	parafinas lineales	30,0% en peso
	agua	40,7% en peso

25. se adicionan a 20°C 876 gramos de éter etílico y se homoge­niza la mezcla mediante breve agitación. Después de decanta­ción, llevada a cabo a 20°C, se separan dos fases, una pesan­te constituída por ácido sulfúrico acuoso y una ligera conte­niendo los ácidos sulfónicos, las parafinas lineales, el éter etílico, así como cantidades menores de agua y ácido sulfúrico. En la fase ligera el contenido de ácido sulfúrico resul-

ta igual a 8,2 moles por 100 moles de ácidos sulfónicos presentes.

5. Esta fase ligera se neutraliza con hidróxido sódico y luego se envía a un estadio de evaporación en donde se recupera el éter otílico.

El residuo de evaporación conteniendo esencialmente los alquilsulfonatos sódicos y las parafinas lineales, se trata en un evaporador con estrato sutil para la recuperación de las parafinas lineales.

10. El producto del fondo del evaporador contiene menos del 1% en peso de parafina.

EJEMPLO 2.

15. 1000 gramos del producto bruto de sulfoxidación del ejemplo 1 se someten a evaporación con separación parcial del agua contenida.

Después de concentración se somete la mezcla a decantación con separación de una fase pesante constituida por ácido sulfúrico acuoso y por una fase ligera con la composición siguiente:

20. ácidos sulfónicos 36,5% en peso
ácido sulfúrico 5,0% en peso
parafinas lineales 49,0% en peso
agua 9,5% en peso

25. A esta fase ligera se adicionan 876 gramos de éter n-butílico y después de agitación de la masa se somete a decantación.

Estas operaciones se llevan a cabo a 50° C.

De este modo se separa una fase constituida por ácido sulfúrico acuoso y una fase conteniendo los ácidos

sulfónicos y el éter, en donde el contenido de ácido sulfúrico es igual a 11,8 moles por cada 100 moles de ácidos sulfónicos.

EJEMPLO 3.

5. Se opera como en el ejemplo 2 utilizando 438 gramos de éter n-butílico.

En la fase etérea el contenido de ácido sulfúrico es de 15 moles por cada 100 moles de ácidos sulfónicos.

EJEMPLO 4.

10. 1000 gramos del producto bruto de la sulfoxidación desprovisto del anhídrido sulfuroso y con la composición descrita en el ejemplo 1, se mezclan a 20-25° C con 500 gramos de metanol.

15. Se decanta a la misma temperatura y se separan dos fases, una ligera constituida, esencialmente, por parafinas lineales y una pesante conteniendo el metanol, los ácidos sulfónicos, el ácido sulfúrico y el agua.

20. La fase pesante viene sometida a evaporación a presión inferior a la atmosférica, con el fin de separar todo el metanol y parte del agua contenida.

El residuo de la evaporación se separa en dos fases cuando se enfría a la temperatura de 20-25° C.

25. Mas particularmente se separa una fase pesante constituida por ácido sulfúrico acuoso, que se aparta y una fase ligera con la composición siguiente:

ácidos sulfónicos	64,4% en peso
ácido sulfúrico	11,0% en peso
agua	24,4% en peso

A esta última fase se adicionan a 50° C 876 gramos

de éter n-butílico realizando así la separación de una cantidad adicional de ácido sulfúrico como fase pesante.

En la fase etérea el contenido de ácido sulfúrico es igual a 14 moles por cada 100 moles de ácidos sulfónicos.

5. EJEMPLO 5.

A un producto bruto de sulfoxidación, desprovisto del anhídrido sulfuroso disuelto y con la composición siguiente:

10.	ácidos sulfónicos	29,6% en peso
	ácido sulfúrico	10,0% en peso
	parafinas lineales	35,6% en peso
	agua	24,8% en peso

se adiciona a 20°C 1.100 gramos de éter isopropílico. Después de decantación y eliminación de la fase pesante, constituida por ácido sulfúrico acuoso, en la fase ligera se determina un contenido de ácido sulfúrico igual a 13 moles por cada 100 moles de ácidos sulfónicos.

EJEMPLO 6.

20. 5.000 gramos de producto bruto de sulfoxidación se mezclan a una temperatura de 20-25°C con 5.000 gramos de metanol, provocando la separación de las parafinas lineales como fase ligera.

25. De la fase pesante conteniendo los ácidos sulfónicos, el ácido sulfúrico, el agua y el metanol, se destila el metanol con la obtención consiguiente de una mezcla homogénea con la siguiente composición:

ácidos sulfónicos	40,5% en peso
ácido sulfúrico	12,5% en peso
agua	47,0% en peso

A 1.000 gramos de esta mezcla se adicionan a 20-25°C, 1400 gramos de éter isopropílico provocando la separación de una fase pesante constituida por ácido sulfúrico acuoso.

5. En la fase ligera el contenido de ácido sulfúrico es igual a 10,0 moles por cada 100 moles de ácidos sulfónicos.

EJEMPLO 7.

10. Se repite la prueba del ejemplo 6 operando a 60°C en el tratamiento con éter isopropílico.

En la fase etérea el contenido de ácido sulfúrico es igual a 9,6 moles por cada 100 moles de ácidos sulfónicos.

EJEMPLO 8.

15. Se repite la prueba del ejemplo 5 operando a 50°C. En la fase etérea el contenido de ácido sulfúrico es igual a 12 moles por cada 100 moles de ácidos sulfónicos.

EJEMPLO 9.

20. A 1.000 gramos de producto bruto de sulfoxidación, desprovisto de las parafinas lineales mediante tratamiento con metanol y con la composición siguiente:


ácidos sulfónicos	45,8% en peso
ácido sulfúrico	14,1% en peso
agua	40,1% en peso

25. se adicionan 2.700 gramos de éter isopropílico a la temperatura de 50°C.

En la fase etérea que se separa el contenido de ácido sulfúrico es igual a 12 moles por cada 100 moles de ácidos sulfónicos.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud Italiana nº 19155 A/77 del 11 de Enero de 1977.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 1.- Procedimiento para la obtención de ácidos alquilsulfónicos purificados, esencialmente para la separación de dichos ácidos de cadena alquílica lineal de los productos brutos de sulfoxidación de las parafinas lineales, con 10 a 20 átomos de carbono por molécula, conteniendo dichos productos brutos los ácidos alquilsulfónicos, ácido sulfúrico, agua y eventualmente también parafinas lineales, caracterizado porque se trata el producto bruto de la sulfoxidación con, por lo menos, un éter alifático no cíclico, con una temperatura de ebullición inferior a 150°C, con el fin de provocar la separación de una fase pesante, constituida esencialmente por ácido sulfúrico acuoso, una fase ligera acuoso-orgánica conteniendo los ácidos alquilsulfónicos, el éter y las eventuales parafinas lineales; se separan las dos fases y se recuperan los ácidos alquilsulfónicos de la fase acuoso-orgánica.
- 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente se opera con una cantidad de éter alifático no cíclico de 100 a 500 partes en peso por cada 100 partes en peso de los ácidos alquilsulfónicos.
- 3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para su realización se seleccionan los éteres: dietílico, dipropílico,
- 

dibutílico, diisopropílico, diisobutílico, metilbutílico, metilpropílico, solos o en mezcla.

5. 4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el tratamiento por contacto entre el éter alifático no cíclico y el producto bruto de sulfoxidación se opera a una temperatura inferior a la de ebullición del éter y eventualmente a presión superior a la atmosférica.

10. 5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el tratamiento por contacto entre el éter alifático no cíclico y el producto bruto de sulfoxidación se opera a temperatura igual o superior a la ambiente (20-25°C) y preferentemente del orden de 40-60°C.

15. 6.- Procedimiento para la obtención de ácidos alquilsulfónicos purificados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a - 7 JUL. 1977

p.a.

P. P. D.

JAIMESERN

firmado: JOSE F. NIETO

mpc.