



20 JUL. 1978

ES

11

21

22

NUMERO

464.545

A1

FECHA DE PRESENTACION

28-11-1977

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
49831/76	30-11-1976	Gran Bretaña
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D	
67 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER MATERIALES NO TENSIORACTIVOS DE UNA CARGA DE AGUA /MATERIA ORGANICA SULFATADA O SULFONADA/MATERIAL NO TENSIORACTIVO"		
68 SOLICITANTE (ES)		
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 289 SPA)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda		
69 INVENTOR (ES)		
Pieter Mattheus BAKKER y Cornelis Elbertus KIND		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
DCA ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.319)		

La invención se refiere a un procedimiento para extraer materiales no tensioactivos de soluciones acuosas de tensioactivos aniónicos.

5 Los procedimientos de preparación de detergentes aniónicos habitualmente dan lugar a un producto que contiene agua/detergente aniónico/material no tensioactivo. Es deseable separar tal material no tensioactivo de los productos y ésto puede ser conseguido de varios modos, uno de los cuales es por extracción del mismo con disolventes adecuados. Una clase importante de detergentes 10 aniónicos son obtenidos mediante la sulfatación o sulfonación de materiales orgánicos. Los ejemplos incluyen alcohol-sulfatos, alcohol-sulfonatos y alquénil-sulfonatos. Se preparan adecuadamente haciendo reaccionar olefinas o alcoholes de C_8 a C_{22} , con ácido sulfúrico o trióxido de azufre, o haciendo reaccionar parafinas con dióxido de azufre y oxígeno, para formar los correspondientes 15 ácidos sulfúricos o sulfónicos, seguido de neutralización de tales ácidos con bases formándose las sales correspondientes que son detergentes aniónicos. Los productos principales de tales procedimientos son soluciones acuosas de materia orgánica sulfatada o sulfonada. 20

No obstante, el producto contiene también material orgánico que no es tensioactivo. Tal material que 25 no es tensioactivo puede ser material de partida sin reaccionar y/o puede formarse durante el proceso. Los ejemplos de tales materiales no tensioactivos incluyen parafinas de C_8 a C_{20} , olefinas, alcoholes y diversos subproductos tales como polímeros y sultonas. Tales materiales no tensioactivos pueden describirse también como ma- 30

teria orgánica sin convertir.

Tales materiales no tensioactivos se separan habitualmente por extracción con disolventes hidrocarburos. La extracción tiene lugar habitualmente después de neutralización, ya que pueden formarse cantidades adicionales de materiales no tensioactivos durante la reacción de neutralización. Un problema que resulta del uso de hidrocarburos como únicos agentes de extracción es que hay una fuerte tendencia a que se formen emulsiones o geles, lo cual es sumamente indeseable. La formación de emulsiones puede evitarse llevando a cabo la extracción en presencia de diversos compuestos oxigenados tales como alcoholes de peso molecular bajo, por ejemplo AIP y cetonas (véanse las Patentes del Reino Unido 480.904; y 726.994) . Así pues, en cuanto se refiere a extracciones con gasolina/AIP, los productos son un extracto de material no tensioactivo/gasolina/AIP y un refinado de materia orgánica sulfatada o sulfonada/gasolina/AIP/agua. Los disolventes pueden ser separados, recuperados y vueltos a usar en extracciones posteriores. Sin embargo, el problema de usar dos disolventes para la extracción es que es necesario proporcionar para ellos sistemas separados de recuperación de disolventes, lo que hace aumentar los costos totales de operación.

La Solicitante ha descubierto ahora que pueden usarse cetonas de C_4 a C_{10} , preferiblemente cetonas de C_6 , en particular metil-isobutil-cetona, o ciertos acetatos, a saber acetatos de alcohol de C_1 a C_6 , en particular acetatos de metilo, etilo e isopropilo, como único agente de extracción del material no tensioactivo. Tales

5 cetonas y acetatos son buenos agentes de extracción para tales materiales, no forman emulsiones, son térmicamente estables y pueden ser recuperados con facilidad del extracto y refinado. El uso de tales cetonas o acetatos como únicos agentes de extracción significa también que sólo un único disolvente ha de ser separado y recuperado del extracto y refinado.

10 Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento para extraer materiales no tensioactivos de una carga de agua/materia orgánica sulfatada o sulfonada/material no tensioactivo, que comprende extraer la carga con como único disolvente una cetona de C_4 a C_{10} a una temperatura inferior a $60^{\circ}C$, o un acetato de alcohol de C_1 a C_6 para formar un extracto de cetona o acetato/material no
15 tensioactivo, y un refinado de cetona o acetato/agua/materia orgánica sulfatada o sulfonada, y opcionalmente separar la cetona o acetato del extracto y/o el refinado.

20 Con objeto de obtener una buena separación de la carga en las fases deseadas de extracto y refinado, se prefiere que la carga comprenda por lo menos 200% en peso, más preferiblemente entre 300 y 1.000% en peso de agua basado en el peso de material orgánico sulfatado o sulfonado en la carga. Las cargas adecuadas constan de material no tensioactivo y materia orgánica sulfatada o sulfonada,
25 en proporciones en peso comprendidas entre 1:10 y 10:1, por ejemplo, comprendidas entre 0,25:1 y 2,5:1. La carga puede comprender también sales inorgánicas, por ejemplo sulfatos alcalinos, alcalino-térreos o de amonio en cantidades variables. La cantidad de tales sales puede estar
30 comprendida entre 2,5 y 100% en peso, basado en el peso

de materia orgánica sulfatada o sulfonada, pero habitualmente está comprendida entre 5 y 20% en peso.

Adecuadamente, la carga se pone en contacto, de preferencia a contracorriente, con una cantidad comprendida entre 20% en peso y 500% en peso, preferiblemente comprendida entre 75 y 200% en peso, de cetona o acetato por peso de carga. Cetonas muy adecuadas son las cetonas de C₆, en particular la metil-isobutil-cetona y son acetatos especialmente adecuados los acetatos de metilo, etilo e isopropilo. Es importante, en especial en lo que se refiere al uso de metil-isobutil-cetona, llevar a cabo la extracción a una temperatura y a una dilución adecuadas, ya que a temperaturas altas, altas concentraciones de la materia orgánica sulfatada o sulfonada y altas concentraciones de sales inorgánicas, hay una tendencia creciente a que la metil-isobutil-cetona disuelva tanto la materia orgánica sulfatada o sulfonada como el material no tensioactivo, lo que hace necesario una etapa de separación adicional para extraer la materia orgánica sulfatada o sulfonada de la materia no tensioactiva (véase la Patente del Reino Unido 480.940 que propone el uso de ciertas cetonas para desalar cargas calientes y después extraer la carga desalada con gasolina). De modo adecuado, la extracción se lleva a cabo a una temperatura inferior a 60°C con una carga constituida por 300 a 1.000% en peso de agua y de 5 a 20% en peso de sal inorgánica, basado en el peso de materia orgánica sulfatada o sulfonada. Preferiblemente, la extracción se lleva a cabo a una temperatura inferior a 50°C, más preferiblemente a temperatura ambiente. Ya que es difícil separar completa-

5

10

15

20

25

30

5 mente la materia orgánica sulfatada o sulfonada del material no tensioactivo, sin usar un número muy alto de etapas teóricas de extracción, el refinado puede contener pequeñas cantidades, habitualmente menores de 5% en peso, de material no tensioactivo, basado en el peso de materia orgánica sulfatada o sulfonada en el refinado.

10 El refinado obtenido mediante el procedimiento de la presente invención, puede ser usado como tal o puede ser concentrado para separar del mismo la cetona o acetato residuales y una parte del agua, por ejemplo mediante destilación.

15 La presente invención es especialmente adecuada para recuperar materiales no tensioactivos de cargas obtenidas sulfatando olefinas de C_8 a C_{22} , que pueden ser olefinas internas o alfa-olefinas, con ácido sulfúrico en exceso sobre la olefina, adecuadamente ácido sulfúrico de concentración comprendida entre 75 y 100% en peso. Las olefinas pueden ser sulfatadas en presencia de por lo menos 15% en moles de alcohol sobre la olefina, como se describe en la Solicitud de Patente española Nº 464.544. Los ácidos alcohol-sulfúricos resultantes pueden ser sometidos a extracción, pero se prefiere que sean convertidos primeramente en las sales correspondientes mediante neutralización con bases tales como aminas acuosas; o hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de amonio, de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos. El procedimiento de reacción incluye también una etapa para la separación parcial o substancialmente completa de ácido sulfúrico sin convertir, por ejemplo, mediante desacidificación, es decir, separación del propio ácido sin convertir, o

20
25
30

por desalación, es decir separación del ácido en forma de un sulfato inorgánico del mismo, antes de la etapa de extracción. El material no tensioactivo presente en tales productos comprende principalmente olefinas de C_8 a C_{22} sin reaccionar y alcoholes secundarios de C_8 a C_{22} . Tales alcoholes pueden ser formados en el proceso y/o encontrarse presentes en la carga que ha de someterse a sulfatación. Las cargas adecuadas comprenden alcoholes secundarios de C_8 a C_{22} y olefinas de C_8 a C_{22} en proporciones en peso comprendidas entre 5:1 y 20:1, preferiblemente entre 7:1 y 15:1. También pueden encontrarse presentes diversos sub-productos polímeros. Además, ya que es muy difícil separar la totalidad del ácido sulfúrico sin reaccionar por desacidificación y/o por desalación, la carga puede comprender asimismo cantidades variables de sulfatos inorgánicos, por ejemplo sulfato de sodio. Habitualmente la cantidad de tales sulfatos inorgánicos es, por lo menos, de 2,5% en peso, por ejemplo de 5 a 20% en peso, basado en el peso de las sales de ácidos monoalcohol-sulfúricos de C_8 a C_{20} . Tales sales permanecen en el refinado.

Por consiguiente, la carga preferida para usar en la presente invención es la obtenida sulfatando con ácido sulfúrico una o más olefinas de C_8 a C_{22} , facultativamente en presencia de uno o más alcoholes secundarios de C_8 a C_{22} , y neutralizando los ácidos así formados para preparar las sales de los mismos, y en donde el producto de la reacción de sulfatación es desacidificado, y/o el producto de la reacción de neutralización es desalado antes de extraer la carga con la cetona o el acetato.

Así pues, la presente invención es especialmente adecuada para extraer una mezcla de olefinas de C_8 a C_{22} y alcoholes secundarios de C_8 a C_{22} , de una carga de agua/sales de ácidos monoalcohol-sulfúricos de C_8 a C_{22} /sulfato inorgánico/olefinas de C_8 a C_{22} /alcohol secundario de C_8 a C_{22} , que comprende tratar la carga con, como único disolvente, una cetona de C_4 a C_{10} , a una temperatura inferior a $60^{\circ}C$, o un acetato de alcohol de C_1 a C_6 , para formar un extracto de cetona o acetato/olefinas de C_8 a C_{22} /alcoholes secundarios de C_8 a C_{22} , y un refinado de cetona o acetato/agua/sales de ácidos monoalcohol(secundario de C_8 a C_{22})sulfúricos/sulfato inorgánico, separar el extracto en una fracción de cetona o acetato y una fracción de olefinas de C_8 a C_{22} /alcoholes secundarios de C_8 a C_{22} y opcionalmente separar la cetona o el acetato del refinado.

La fracción de olefinas de C_8 a C_{22} /alcoholes secundarios de C_8 a C_{22} , que también puede contener pequeñas cantidades de sub-productos polímeros, puede ser recirculada a la reacción de sulfatación.

La invención será ilustrada ahora con referencia al dibujo que se acompaña, que es un diagrama esquemático de un procedimiento según la presente invención.

La carga 1, que comprende agua/materia orgánica sulfatada o sulfonada/material no tensioactivo, se alimenta a una zona de extracción I donde se trata a contracorriente con la cetona o acetato 2. El extracto 3 obtenido que consta de cetona o acetato/material no tensioactivo se alimenta a una zona de destilación II donde se separa en una fracción de cabeza de cetona o acetato, 4, y una frac-

ción residual de material no tensioactivo 5, que puede ser recirculada a una zona de sulfatación o sulfonación (que no se indica) y la fracción de cetona o acetato 4, puede ser recirculada a la zona de extracción I. El refina-

5 do 6 que comprende cetona o acetato/agua/materia orgánica sulfatada o sulfonada, se alimenta a una zona de concentración III donde se evapora formando una fracción de cabezas, 7, de cetona o acetato/agua y una fracción residual 10 de agua/materia orgánica sulfatada o sulfonada.

10 La fracción de cabeza 7 se hace pasar a un separador donde se separa en una fracción de cetona o acetato, 8, y una fracción de agua, 9. La fracción de cetona o acetato 8 puede recircularse también a la zona de extracción I.

15 La invención será ilustrada ahora con referencia al Ejemplo siguiente.

EJEMPLO I

La carga usada se obtuvo por sulfatación de una alfa-olefina de C_{14} con ácido sulfúrico, en presencia de un alcohol secundario de C_{15} , desacidificación y neutralización con NaOH.

20

La carga tenía la composición siguiente:

	partes en peso
agua	4885
25 Sal de Na de ácido alcohol(sec. de C_{14}/C_{15})-sulfúrico	1000
Olefinas de C_{14}	69
Alcohol secundario de C_{14}/C_{15}	759
Na_2SO_4	103

30

29-11-77

La carga se puso en contacto en una columna que comprendía 4 pisos teóricos de extracción, a temperatura ambiente, a contracorriente, con 147% en peso, sobre la carga, de metil-isobutil-cetona (MIBC). La fase de extracto obtenida tenía la composición:

5

	partes en peso
MIBC	7570
Olefina de C ₁₄	} 823
Alcohol secundario de C ₁₄ /C ₁₅	

10

La fase de refinado tenía la composición:

	partes en peso
MIBC	2440
Agua	4845
Sal de Na de ácido alcohol(sec. de C ₁₄ /C ₁₅)-sulfúrico	1000
Na ₂ SO ₄	103
Olefina de C ₁₄	} 5
Alcohol secundario de C ₁₄ /C ₁₅	

20

La fase de extracto se destiló para separar la MIBC que pudo ser usada en otras extracciones.

La fase de refinado se evaporó para separar de la misma la totalidad de la MIBC y 3447 partes en peso del agua.

25

EJEMPLO II

Se repitió el Ejemplo I usando acetato de etilo (142% en peso sobre la carga).

30

La fase de extracto obtenida tenía la composi-

ción:

		partes en peso
	Acetato de etilo	7414
	Olefina de C ₁₄	821
5	Alcohol secundario de C ₁₄ /C ₁₅ }	

La fase de refinado que se obtuvo tenía la composición:

		partes en peso
10	Acetato de etilo	2280
	Agua	4845
	Sal de Na de ácido alcohol(sec. de C ₁₄ /C ₁₅)-sulfúrico	1000
	Na ₂ SO ₄	103
15	Olefina de C ₁₄)	7
	Alcohol secundario de C ₁₄ /C ₁₅ }	

EJEMPLO III

Se repitió el Ejemplo I usando acetato de isopropilo (138% en peso sobre la carga).

La fase de extracto que se obtuvo tenía la composición:

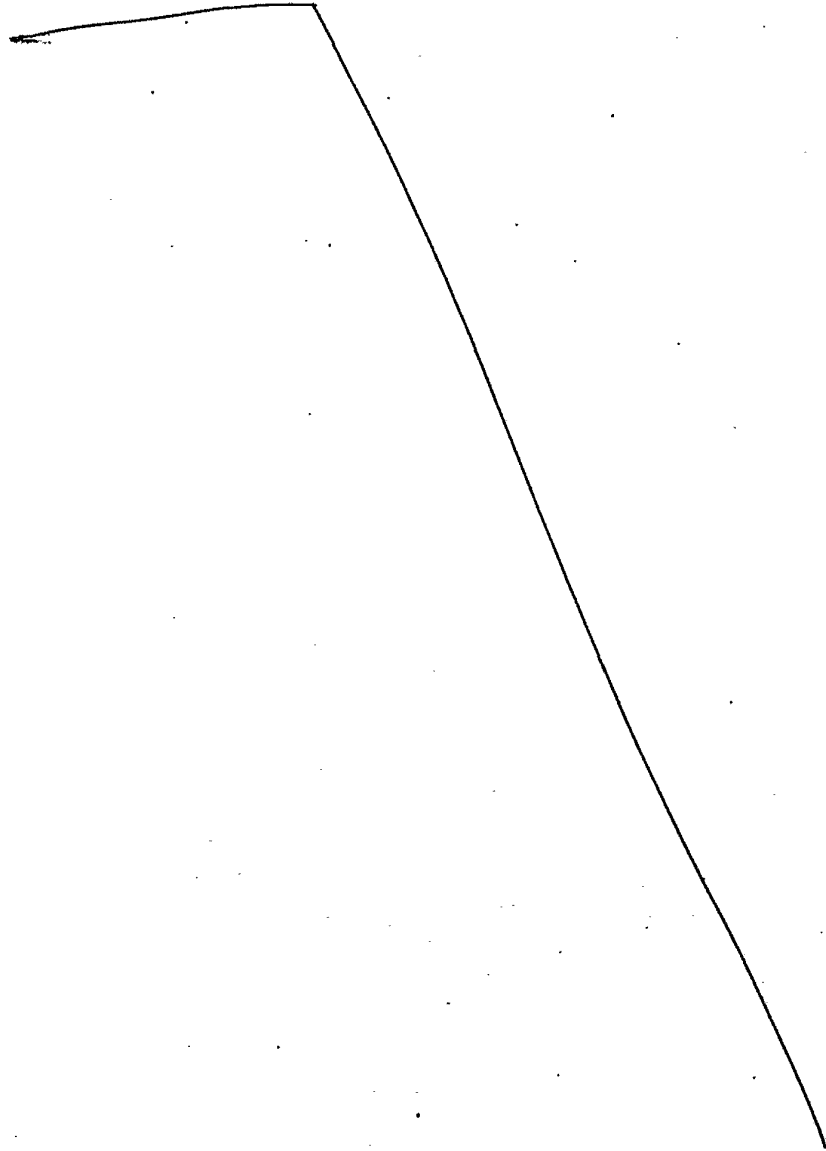
		Partes en peso
	Acetato de isopropilo	7254
25	Olefina de C ₁₄)	
	Alcohol secundario de C ₁₄ /C ₁₅ }	821

La fase de refinado que se obtuvo tenía la composición:

30

29-11-77

	Partes en peso
Acetato de isopropilo	2120
Agua	4845
Sal de Na de ácido alcohol(sec. de C ₁₄ /C ₁₅)-sulfúrico	1000
5 Na ₂ SO ₄	103
Olefina de C ₁₄	7
Alcohol secundario de C ₁₄ /C ₁₅	



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5

10

15

1ª.- Un procedimiento para extraer materiales no tensioactivos de una carga de agua/materia orgánica sulfatada o sulfonada/material no tensioactivo, que comprende extraer la carga con, como único disolvente, una cetona de C_4 a C_{10} , a una temperatura inferior a $60^{\circ}C$, o un acetato de alcohol de C_1 a C_6 , para formar un extracto de cetona o acetato/material no tensioactivo, y un refinado de cetona o acetato/agua/materia orgánica sulfatada o sulfonada, y opcionalmente la cetona o acetato del extracto y/o refinado no tensioactivo.

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la cetona es una cetona de C_6 , preferiblemente metil-isobutil-cetona.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el acetato es acetato de etilo o de isopropilo.

25

4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la carga comprende de 300 a 1.000% en peso de agua, basado en el peso de material orgánico sulfatado o sulfonado.

30

5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la cantidad de materia orgánica sulfatada o sulfonada en la carga está comprendida entre 5 y 25% en peso, basado en el peso de la

carga.

5 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la proporción en peso del material no tensioactivo respecto a la materia orgánica sulfatada o sulfonada en la carga está comprendida entre 0,25:1 y 2,5:1.

10 7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la carga comprende también un sulfato inorgánico en una cantidad comprendida entre el 5 y el 20% en peso, basado en el peso de materia orgánica sulfatada o sulfonada.

15 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la materia orgánica sulfatada o sulfonada es una o más sales de ácidos monoalcohol-sulfúricos de C₈ a C₂₂.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª en el que el material no tensioactivo es una mezcla de una o más olefinas de C₈ a C₂₂ y uno o más alcoholes secundarios de C₈ a C₂₂.

20 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que la proporción en peso del alcohol secundario de C₈ a C₂₂ respecto a la olefina de C₈ a C₂₂ está comprendida entre 5:1 y 20:1.

25 11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que la carga se extrae a una temperatura inferior a 50°C.

12ª.- Un procedimiento para extraer materiales no tensioactivos de una carga de agua/materia orgánica sulfatada o sulfonada/material no tensioactivo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

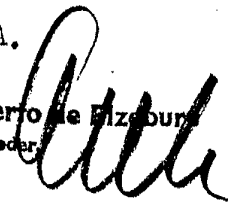
Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

5

Madrid, 06.DIC.1977

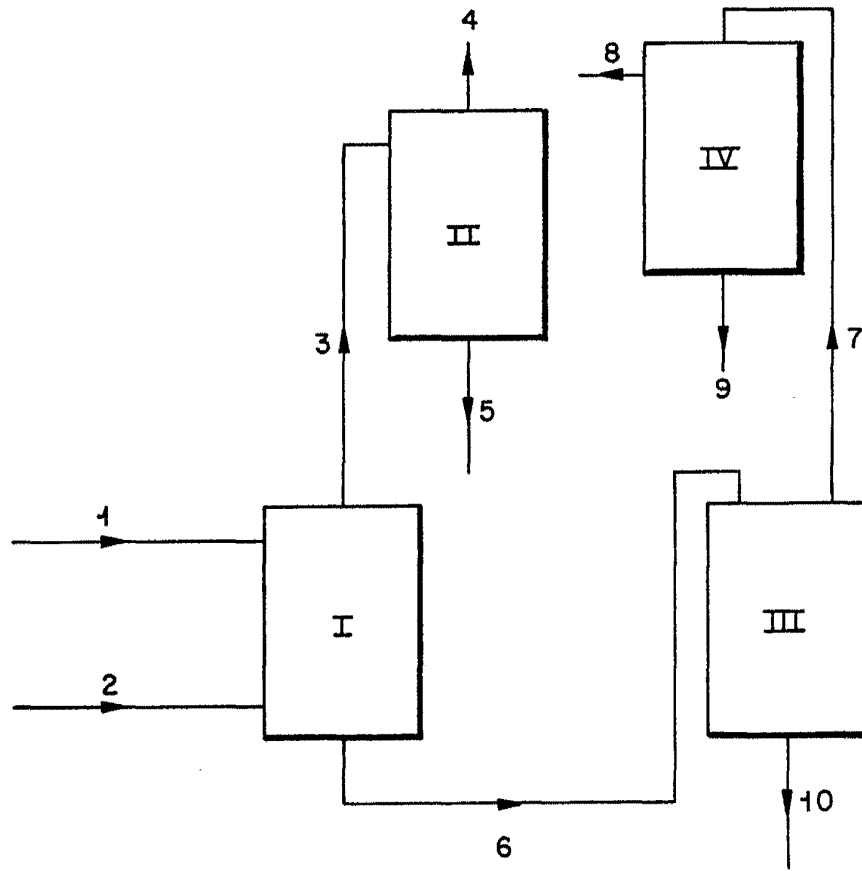
P.A.

Alberio de Fitzburg
Por Poder



29-11-77

GM.



Albert de Groot
Albert de Groot
Rac. 1948