

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 921**

51 Int. Cl.:

C07C 303/14 (2006.01)

C07C 303/44 (2006.01)

C07C 309/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2008 E 08758352 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2146956**

54 Título: **Procedimiento para el aislamiento de ácidos parafinasulfónicos concentrados**

30 Prioridad:

03.05.2007 DE 102007020697

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.07.2014

73 Titular/es:

**WEYLICHEM SWITZERLAND AG (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**REINHARDT, GERD;
NAUMANN, PETER y
CUYPERS, LARS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 476 921 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el aislamiento de ácidos parafinasulfónicos concentrados

El presente invento se refiere a un procedimiento para el aislamiento de ácidos parafinasulfónicos concentrados a partir de las mezclas de reacción que se obtienen en el caso de la sulfoxidación de unas parafinas de C₁₀-C₂₂, el cual está caracterizado por que después de una separación amplísima del ácido sulfúrico, la parafina restante y el agua se separan a partir de la mezcla de reacción mediante una destilación en vacío.

Ciertas sales de los ácidos parafinasulfónicos se utilizan desde hace muchos años en la industria de los agentes de lavado y limpieza, pero también en el sector petroquímico. La preparación a gran escala técnica de unos ácidos parafinasulfónicos se efectúa mediante una sulfoxidación de parafinas de C₁₀-C₂₂ de cadena larga (véase p.ej. el documento de patente alemana DE 0 910 165). Con el fin de obtener, a partir de la mezcla de reacción que resulta en el caso de la sulfoxidación, unos productos técnicamente útiles con unas propiedades tensioactivas, el dióxido de azufre disuelto, el ácido sulfúrico formado y las parafinas en exceso se deben de eliminar de una manera lo más cuantitativa que sea posible.

Para esto, en la bibliografía se describen diversos procedimientos. Así, por ejemplo, en el documento DE 0 907 052 se describe un procedimiento que usa metanol y agua, en el que una parafina se separa mediante extracción con unos hidrocarburos tales como trimetil-pentano. El documento DE 0 910 165 protege a un procedimiento, en el que una parafina se separa después de la sulfoxidación mediante una adición de metanol. Después de haber añadido isooctano y de haber concentrado por evaporación la solución a 120 °C, se aisló una fase de productos, que se compone de 70 a 75 % de unos ácidos parafinasulfónicos, de 7-8 % de ácido sulfúrico y de agua. En el documento DE 2 139 477, la separación de las parafinas se efectúa mediante una adición de metanol. A continuación, el contenido de ácido sulfúrico se reduce a una magnitud tolerable mediante una adición de heptanol. También en el documento DE 2 730 245 se separa una parafina mediante una adición de metanol, mientras que en otra etapa se elimina el ácido sulfúrico mediante reunión de la mezcla de reacción con butil-éter y mediante una separación de las fases. La fase de productos que se ha aislado se compone de 65 % de un ácido parafinasulfónico, de 11 % de ácido sulfúrico y de 24 % de agua.

Otra posibilidad para realizar el aislamiento de ácidos parafinasulfónicos se describe en el documento DE 3 301 727, siendo extraído un ácido parafinasulfónico con un glicol después de una separación del ácido sulfúrico. La fase de productos obtenida de esta manera se compone en 50 hasta 60 % de un ácido parafinasulfónico, en 20 hasta 30 % de un éster glicólico del ácido sulfónico, en 10 hasta 20 % de un glicol y de agua. En el caso de este procedimiento de extracción son desventajosos, por una parte, el costoso reciclaje del disolvente, la formación de unos indeseados ésteres de ácido sulfónico y la baja concentración de los ácidos parafinasulfónicos obtenidos.

Otra posibilidad para la separación y la purificación de ácidos parafinasulfónicos está protegida en el documento de patente europea EP 0 430 352. En este caso, la mezcla de sulfoxidación, en primer lugar, es extraída con un dióxido de carbono supercrítico para la eliminación de la parafina, a continuación es reunida con un ácido sulfúrico concentrado y es sometida a una extracción con ciclohexano. En el caso de este procedimiento tampoco se puede prescindir del empleo de un disolvente. Además de ello, la manipulación del dióxido de carbono supercrítico requiere unos aparatos especiales.

En el documento de patente francesa FR 1 603 096 se proponen el tratamiento de la mezcla de reacción con un agua saturada con oxígeno a 60 hasta 180 °C, un aumento de la concentración y una separación del ácido sulfúrico, obteniéndose un ácido parafinasulfónico aproximadamente al 40 %.

En el documento DE 2 045 087 se recomienda una destilación con vapor a 80 hasta 250 °C y a 50 hasta 760 mm de Hg, seguida por la separación del ácido sulfúrico, obteniéndose como producto un ácido parafinasulfónico acuoso con un contenido activo de 70 a 80 %. En el caso de este procedimiento se manifiesta como desventajoso el tratamiento térmico con vapor del ácido parafinasulfónico en presencia del ácido sulfúrico, así como las cantidades requeridas de vapor, que se oponen a una comercialización del procedimiento.

En el número predominante de los procedimientos descritos, la separación del ácido sulfúrico con respecto del ácido parafinasulfónico se lleva a cabo tan sólo en la última etapa de reacción, de tal manera que, en particular en el caso de los procedimientos térmicos, se llega a unas reacciones secundarias indeseadas, provocadas por el ácido sulfúrico, que pueden perjudicar considerablemente a la calidad de los ácidos parafinasulfónicos.

Ninguno de los procedimientos descritos para el aislamiento de unos ácidos parafinasulfónicos de cadena larga ha podido imponerse hasta ahora, puesto que, o bien la proporción del ácido sulfúrico separado y/o de las parafinas era demasiado pequeña, el gasto para la separación por destilación del disolvente utilizado era demasiado alto, el contenido activo del ácido parafinasulfónico obtenido era < 80 % o su calidad era insuficiente.

En el documento EP 0 131 913 se hace mención al hecho de que los ácidos parafinasulfónicos contenidos en la mezcla de reacción de carácter ácido se descomponen a unas temperaturas situadas por encima de 100 °C, suponiéndose una descomposición incipiente ya a 50 °C.

- 5 Una misión del invento fue aislar unos ácidos parafinasulfónicos concentrados a partir de unas mezclas de sulfoxidación, que tienen un pequeño contenido de parafinas restantes y un pequeño contenido de ácido sulfúrico.

10 El documento de solicitud de patente europea EP-A 0 402 978 describe ya un procedimiento para la purificación de ácidos parafinasulfónicos con las etapas de una decantación, una separación por destilación del agua y una separación de la parafina restante mediante una subsiguiente extracción con un CO₂ supercrítico. La eliminación de la parafina restante mediante una destilación en vacío no se divulga en este documento.

15 El documento EP-A 0 268 224 describe la purificación de un producto en bruto de un alcano-sulfonato mezclado con alcoholes en una destilación de dos etapas en dos evaporadores de película descendente. La eliminación de la parafina restante mediante una destilación en vacío tampoco se divulga en este documento.

20 El documento EP-A 0 158 235 describe la separación de ácido sulfúrico con respecto de una mezcla de reacción, que resulta en el caso de la sulfonación de parafinas. En este caso, el ácido sulfúrico se precipita en forma de un sulfato y se separa. En este documento no se divulga ningún tratamiento por destilación.

25 Sorprendentemente, se encontró por fin que unos ácidos parafinasulfónicos de cadena larga son térmicamente estables y pueden ser separados por destilación con respecto de unas parafinas, cuando la mayor parte del ácido sulfúrico haya sido separada antes de la etapa de destilación.

30 Es objeto del invento un procedimiento para el aislamiento de unos ácidos parafinasulfónicos concentrados procedentes de unas mezclas de reacción que resultan en el caso de la sulfoxidación de unas n-parafinas de C₁₀-C₂₂, que habían sido liberadas de una gran parte del ácido sulfúrico y de las parafinas mediante una separación de fases, y que se componen de 10 a 50 % de unos ácidos parafinasulfónicos, de 30 a 70 % de unas n-parafinas, de 0 a 40 % de agua y de 0 a 5 % de ácido sulfúrico, caracterizado por que las parafinas y eventualmente el agua restante se separan a partir de la mezcla de reacción, mediante una destilación en vacío y la destilación en vacío se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 150 °C, y a una presión de 10⁻⁴ a 1 mbar. El ácido parafinasulfónico aumentado de concentración, que así se ha obtenido, puede ser a continuación blanqueado y/o neutralizado con hidróxido de Na o K para la obtención de los correspondientes parafinasulfonatos (alcanosulfonatos).

35 Como material de partida para el procedimiento conforme al presente invento se adecuan las mezclas de reacción, tal como se obtienen según los procedimientos conocidos, por ejemplo de acuerdo con los documentos DE 0 735 096, DE 0 910 165 o DE 1 139 116, mediante una sulfoxidación de n-parafinas. A partir de estas mezclas de reacción, a partir de la destilación de acuerdo con el presente invento se separa en primer lugar una gran parte de la n-parafina en exceso según unos procedimientos en sí conocidos, y el ácido sulfúrico resultante se separa mediante una separación de fases. La mezcla de reacción remanente, que se compone de un ácido parafinasulfónico, de la parafina restante, de agua y de unas pequeñas cantidades de ácido sulfúrico restante, sirve entonces como material de partida para el procedimiento conforme al invento.

40 De manera preferida, el material de partida se compone a base de 12 a 40 % de unos ácidos parafinasulfónicos, de 40 a 60 % de unas n-parafinas, de 15 a 40 % de agua y de 0 a 3 % de ácido sulfúrico. En el caso que se desee, para la eliminación completa del ácido sulfúrico, el material de partida para el procedimiento del presente invento se puede reunir, como se describe en el Ejemplo 2, con unas sales de metales alcalino-térreos, de manera preferida con carbonato de calcio o hidróxido de calcio, y los sulfatos de metales alcalino-térreos, que han precipitado, pueden ser separados por filtración.

50 Eventualmente, el material de partida utilizado, antes de la destilación en vacío, puede ser liberado en una etapa de desgasificación, todavía de unas sustancias volátiles tales como p.ej. el agua. Esto se puede realizar, tal como lo conoce un experto en la especialidad, p.ej. con ayuda de un evaporador de película descendente o con una caja de evaporación súbita, en el intervalo de temperaturas de 20 a 120 °C, de manera preferida de 40 a 80 °C, bajo una presión reducida.

55 Para la obtención de los ácidos parafinasulfónicos libres, el material de partida precedentemente descrito o la variante que ya ha sido ampliamente deshidratada se somete a una destilación en vacío. La destilación en vacío se lleva a cabo a unas temperaturas de 40 a 150 °C, de manera preferida de 60 a 100 °C, y a unas presiones de 10⁻⁴ a 1 mbar, de manera preferida de 10⁻² a 0,1 mbar. Con el fin de evitar una carga térmica excesiva para el producto, se pretenden conseguir unos breves períodos de tiempo de permanencia durante la separación. Por lo demás, se ha manifestado como ventajoso enfriar a la fracción de colas de destilación del modo más rápido que sea posible, después de haberse efectuado una separación de la parafina, hasta < 80 °C, de manera preferida hasta < 60 °C, con el fin de obtener un producto de color claro. En determinadas condiciones de reacción no se puede excluir que, durante la carga térmica de la mezcla de reacción, se formen en pequeñas cantidades unos anhídridos, unos ésteres, etc., como productos secundarios. Con el fin de transformar a estos compuestos en el ácido

parafinasulfónico libre, se ha manifestado como ventajoso, reunir la fracción de colas de la reacción (el ácido parafinasulfónico), después de la separación térmica, con 0,1 a 5 % de agua.

Como un equipo para realizar la destilación en vacío se adecuan unos evaporadores, tales como los que son conocidos por un experto en la especialidad, p.ej. unos evaporadores de capa fina, unos evaporadores de película descendente o unos evaporadores de recorrido corto, tales como los que son ofrecidos actualmente p.ej. por las entidades Buss-SMS-Canzler, UIC, Gig Karassek o Gea Wiegand. Por motivos de corrosión, se han de plantear unas exigencias especiales a los materiales de la unidad de evaporación, de manera preferida se utilizan unos aparatos a base de Hastelloy, tántalo, vidrio, esmalte o unos materiales o revestimientos similarmente estables frente a la corrosión.

Para la producción del vacío requerido se pueden emplear p.ej. unas bombas de anillo líquido, de cursor giratorio, de émbolo rotatorio, de cursor de bloqueo, de émbolos rodantes, de garras, de desplazamiento helicoidal, de membranas, de émbolo recíprocante, turbomoleculares, de difusión de aceite o de chorros de vapor de aceite, pero también unas bombas de vacío que fijan a los gases o unas adecuadas combinaciones de diferentes bombas de vacío.

Según sean las condiciones de la destilación, el ácido parafinasulfónico aislado puede tener un color oscuro. Eventualmente, el ácido parafinasulfónico obtenido puede ser tratado, por lo tanto, después de la destilación con unos agentes blanqueantes, tales como p.ej. peróxido de hidrógeno. En este caso se mezcla de 0,1 a 10 % de peróxido de hidrógeno a 10 hasta 60 °C con el ácido parafinasulfónico. El período de tiempo de reacción es, según sea la temperatura, de 10 min a 6 h. Se ha manifestado como ventajoso estabilizar al ácido parafinasulfónico blanqueado mediante una adición de 1 a 15 % de agua. El ácido parafinasulfónico blanqueado se puede transformar a continuación en una sal, se puede añadir a una formulación de agente de lavado y limpieza o se puede utilizar como un ácido libre en una forma concentrada o diluida.

Una ventaja esencial del modo de trabajo conforme al invento se ha de ver en el hecho de que con el procedimiento descrito se consiguen aislar de un modo rentable unos ácidos parafinasulfónicos libres, de color claro, pobres en olor, en ácido sulfúrico y en parafinas.

De esta manera, se obtienen unos ácidos parafinasulfónicos con un contenido de sustancia activa situado por encima de 85 %, de manera preferida por encima de 90 %. El contenido de parafina restante es más pequeño que 5 %, de manera preferida más pequeño que 3 % y el contenido de ácido sulfúrico se sitúa por debajo de 5 % en peso, de manera preferida por debajo de 3 % en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un reactor de bucle con una capacidad de 1 l se mezcló 1 l/h de una parafina de C₁₄/C₁₇ con agua y se gasificó con 670 NI/h (litros en condiciones normales por hora) de dióxido de azufre y 330 NI/h de oxígeno. La mezcla de reacción fue irradiada con una lámpara de mercurio de presión mediana (TQ 150 Heraeus) a una temperatura de 38 °C hasta que en la mezcla de reacción se presentasen 0,6 % de agua, 93,8 % de una parafina de C₁₄/C₁₇, 4,1 % de un ácido parafinasulfónico de C₁₄/C₁₇ y 1,5 % de H₂SO₄. A partir de esta mezcla se separó el ácido sulfúrico. Se aisló la fase superior y se reunió con agua, de tal manera que se separó una fase superior a base de la parafina. La fase inferior se componía de 29,1 % de un ácido parafinasulfónico de C₁₄/C₁₇, de 49,0 % de una parafina de C₁₄/C₁₇, de 20,5 % de agua y de 1,4 % de ácido sulfúrico.

La fase inferior fue deshidratada a 1,5 mbar y 70 °C con ayuda de un evaporador de película descendente, componiéndose el producto intermedio en la fracción de colas a base de 38 % de un ácido parafinasulfónico de C₁₄/C₁₇, 60 % de una parafina de C₁₄/C₁₇, de 0,1 % de agua y de 1,8 % de ácido sulfúrico. El producto intermedio se destiló a continuación a 0,05 mbar y 100 °C en un evaporador de recorrido corto, obteniéndose un producto de colas de destilación de color pardo oscuro con la composición de 94,2 % de un ácido parafinasulfónico de C₁₄/C₁₇, 1,2 % de una parafina de C₁₄/C₁₇, 0,1 % de agua y 1,2 % de ácido sulfúrico.

Ejemplo 2

Se procedió de una manera análoga a la del Ejemplo 1 y la mezcla de reacción se sometió a tratamiento. Después de una separación de la parafina y de la cantidad principal del ácido sulfúrico, se obtuvo una fase con la siguiente composición:

14,8 % de un ácido parafinasulfónico de C₁₄/C₁₇, 49,1 % de una parafina de C₁₄/C₁₇, 34,9 % de agua y 1,2 % de ácido sulfúrico.

1.000 g de la fase de productos se mezclaron con 13 g de carbonato de calcio y se agitaron durante cuatro horas a la temperatura ambiente. El sulfato de calcio que había precipitado fue separado por filtración. El material filtrado se

componía de 14,9 % de un ácido parafinasulfónico de C_{14}/C_{17} , de 49,5 % de una parafina de C_{14}/C_{17} , de 35,2 % de agua y de 0,4 % de ácido sulfúrico.

El material filtrado fue deshidratado a 1,5 mbar y 70 °C con ayuda de un evaporador de película descendente, componiéndose el producto intermedio en la fracción de colas a base de 23,7 % de un ácido parafinasulfónico de C_{14}/C_{17} , de 75,4 % de una parafina de C_{14}/C_{17} , de 0,3 % de agua y de 0,6 % de ácido sulfúrico.

- 5 El producto intermedio se destiló a continuación a 0,1 mbar y 100 °C en un evaporador de recorrido corto, obteniéndose un producto de colas de destilación de color pardo rojizo con la composición de 94,6 % de un ácido parafinasulfónico de C_{14}/C_{17} , 2,8 % de una parafina de C_{14}/C_{17} , < 0,1 % de agua y 2,4 % de ácido sulfúrico.

10 **Ejemplo 3**

Para la destilación se utilizó una mezcla de reacción con la composición de 36,4 % de un ácido parafinasulfónico de C_{14}/C_{17} , 58,2 % de una parafina de C_{14}/C_{17} , 4,4 % de agua y 1,9 % de ácido sulfúrico.

- 15 La estabilidad térmica de la mezcla de reacción se comprobó de antemano con el análisis térmico diferencial (DTA) en un crisol cerrado con una velocidad de calentamiento de 3 °K/min. Con el fin de evitar unas influencias catalíticas de las paredes sobre la medición, se utilizaron exclusivamente unos crisoles de vidrio. La preparación previa de las muestras se efectuó bajo aire, pero su efecto, puesto que el contenido de energía de una posible reacción de oxidación a causa de la presión parcial superpuesta de oxígeno, con un valor de alrededor de -20 J/g, carece de
- 20 importancia. La investigación de la muestra mostró, en el intervalo investigado de temperaturas de 25 a 400 °C, una reacción débilmente exotérmica a partir de 280 °C. Debido a la escasa liberación de energía de -50 J/g y al pequeño rendimiento de la reacción, ésta no puede conducir a ninguna reacción de descomposición que se autoacelere críticamente.

- 25 La mezcla de reacción se destiló a $3 \cdot 10^{-3}$ mbar y 110 °C en un evaporador de capa fina de vidrio. En la fracción de colas de destilación se obtuvo un producto de color pardo oscuro con la composición de 93,5 % de un ácido parafinasulfónico de C_{14}/C_{17} , 1,5 % de una parafina de C_{14}/C_{17} , < 0,1 % de agua y 4,9 % de ácido sulfúrico.

30 **Ejemplo 4**

- 30 100 g de un ácido alcanosulfónico de color pardo oscuro con la composición de 93,5 % de un ácido parafinasulfónico de C_{14}/C_{17} , 1,5 % de una parafina de C_{14}/C_{17} , < 0,1 % de agua y 4,9 % de ácido sulfúrico, se mezclaron a la temperatura ambiente con 3 g de peróxido de hidrógeno (al 30 %) y se agitaron durante 4 horas a la temperatura ambiente. Luego se añadieron 15 g de agua destilada. El producto era un líquido de color amarillo claro con la
- 35 composición de 79,2 % de un ácido parafinasulfónico de C_{14}/C_{17} , 1,3 % de una parafina de C_{14}/C_{17} , 15,3 % de agua y 4,2 % de ácido sulfúrico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el aislamiento de unos ácidos parafinasulfónicos concentrados procedentes de unas mezclas de reacción que resultan en el caso de la sulfoxidación de unas n-parafinas de C₁₀-C₂₂, los cuales habían sido liberados mediante una separación de fases de una gran parte del ácido sulfúrico y de las parafinas, y se componen de 10 a 50 % de unos ácidos parafinasulfónicos, de 30 a 70 % de unas n-parafinas, de 0 a 40 % de agua y de 0 a 5 % de ácido sulfúrico, **caracterizado por que** las parafinas y eventualmente el agua restante se separan de la mezcla de reacción mediante una destilación en vacío, y la destilación en vacío se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 150 °C y a una presión de 10⁻⁴ a 1 mbar.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material de partida para la destilación en vacío se compone de 12 a 40 % de unos ácidos parafinasulfónicos, de 40 a 60 % de unas n-parafinas, de 15 a 40 % de agua y de 0 a 3 % de ácido sulfúrico.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la destilación en vacío se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 150 °C.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la destilación en vacío se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 120 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la destilación en vacío se lleva a cabo a una presión de 10⁻³ mbar a 1 mbar.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la destilación en vacío se lleva a cabo a una presión de 10⁻² mbar a 0,1 mbar.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la destilación en vacío se lleva a cabo en un evaporador de capa fina.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la destilación en vacío se lleva a cabo en un evaporador de recorrido corto.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material de partida es deshidratado antes de la destilación en vacío.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el ácido sulfúrico contenido en el material de partida es neutralizado antes de la destilación en vacío con unas sales de metales alcalino-térreos, y los sulfatos de metales alcalino-térreos precipitados son separados con respecto del material de partida.