

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 09788

(54)

Procédé de purification d'éther sulfonates.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 143/11, 139/14; C 08 G 65/30 // C 11 D 1/14.

(22)

Date de dépôt 30 avril 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 45 du 6-11-1981.

(71)

Déposant : Société dite : TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, résidant aux EUA.

(72)

Invention de : Walter Howe Brader Jr, Ernest Leon Yeakey, Philip Hotchkiss Moss et Lewis William Watts, Jr.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Société de protection des inventions,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à la purification de sulfonates organiques et plus particulièrement d'éther sulfonates organiques.

Les sulfonates organiques tels que les éther
5 sulfonates organiques deviennent de plus en plus importants en raison de leur utilisation dans des détergents liquides, particulièrement pour la préparation de détergents relativement sans sels, présentant de bonnes caractéristiques de solubilité. Plus récemment même, on a constaté que les
10 composés de ce type général sont des matières utiles lorsqu'on les utilise comme agents surfactifs pour des procédés de récupération accrue d'huile.

Dans de nombreux cas, le procédé choisi utilisé pour la production des éther sulfonates conduit souvent à
15 un produit dans lequel se trouvent des impuretés qui ne peuvent pas être tolérées en raison des applications finales envisagées pour ces produits impurs. Dans de nombreux cas, les impuretés se présentent sous forme de diverses substances ioniques organiques et inorganiques. Ainsi, par exemple
20 des anions tels que des anions sulfite et sulfate peuvent être présents et gêner quelque peu l'activité de l'éther sulfonate dans l'application choisie. Dans d'autres cas, des impuretés diioniques telles que des disulfonates et des disulfinates, peuvent être présentes. Dans d'autres
25 cas encore, des impuretés inorganiques et organiques de ce type ou d'autres impuretés sont présentes.

A titre d'exemple de ce qui précède, on a déterminé que pour qu'un produit chimique soit utile comme ad-
ditif pour favoriser la récupération d'huile, il doit
30 présenter un équilibre ou rapport hydrophobe-hydrophile correct. Des quantités exagérées d'impuretés diioniques détruisent cet équilibre désiré, ce qui conduit à une activité moindre de l'ingrédient actif.

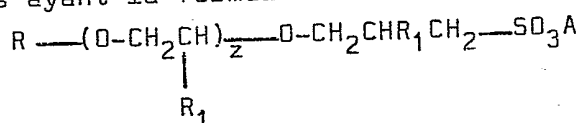
Le fait de connaître un procédé de purification d'éther-sulfonates organiques en les débarrassant de produits ioniques nuisibles du type organique ou inorganique, tels que ceux mentionnés ci-dessus ou tels que d'autres produits, constituerait un progrès substantiel dans la technique.

La présente invention a de ce fait pour but principal de procurer un procédé de purification d'éther sulfonates organiques, ces sulfonates étant ainsi débarrassés des impuretés ioniques nuisibles qui ont tendance à gêner l'action finale de l'éther sulfonate obtenu.

L'invention a pour but spécifique de procurer le procédé de purification qui vient d'être mentionné et qui peut être effectué simplement et de manière économique sans avoir recours à un matériel sophistiqué et à des stades multiples.

Les buts mentionnés ci-dessus et les avantages de la présente invention deviendront apparents à la lecture de la description détaillée ci-dessous.

Suivant son mode de réalisation le plus général, la présente invention comprend un procédé de purification de solutions aqueuses d'éther sulfonates qui contiennent au moins une impureté constituée par un bisulfite, ces éther sulfonates ayant la formule :



où R est un radical alcoyle en $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$, un radical alcényle en $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$, un alcoyle substitué en $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$, un alcényle substitué en $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$, un radical alcaryle contenant un ou plusieurs groupes alcoyle en $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$, substitué sur le groupe aryle précité et un radical aralcoyle contenant de 7 à 28 atomes de carbone, R_1 est H ou CH_3 , z est compris

entre 1 et 40 et A est un cation de métal alcalin ou de métal alcalinoterreux, procédé caractérisé en ce qu'on met en contact la solution aqueuse précitée avec de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène et en ce qu'on sépare
5 une couche aqueuse supérieure résultante d'éther sulfonate purifié d'une couche aqueuse inférieure contenant l'impureté précitée.

D'une manière plus détaillée, les éther sulfonates décrits d'une manière générale ci-dessus qu'on soumet au
10 procédé de purification décrit dans la présente description sont des matières connues et il n'est pas nécessaire de les décrire en détail dans la présente description. En outre, leur mode de préparation peut être choisi parmi un certain nombre de techniques décrites. Ni la classe des éther sulfonates décrits dans la présente description ni leur pro-
15 cédé de préparation ne font partie de la présente invention.

De même, les impuretés ioniques qui peuvent être présentes et qui sont séparées des éther sulfonates au
20 moyen du procédé de la présente invention peuvent être de divers types. La quantité des impuretés présentes et leur forme ionique particulière dépendent dans une grande mesure du procédé choisi pour la préparation des éther-sulfonates à purifier. En tout cas, on a constaté suivant la présente invention que le procédé de purification est applicable à
25 la séparation des impuretés monoioniques et polyioniques, à la fois inorganiques et organiques. Ainsi, par exemple, ces impuretés peuvent être sous forme d'anions tels que sulfate, sulfite, bisulfate, bisulfite et sous forme d'anions analogues. De même, les impuretés peuvent être sous forme
30 de sulfonates et de sulfinates organiques diioniques. L'invention est en particulier applicable à l'élimination de tels composés organiques diioniques et d'ions sulfite ou bisulfite.

Suivant un mode opératoire particulier de pré-
35 paration des éther sulfonates définis ci-dessus, les composés organiques diioniques et le bisulfite restent présents

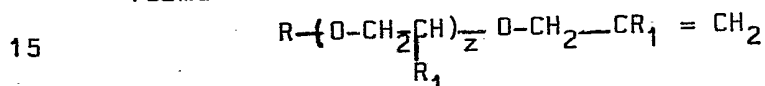
sous forme d'impuretés. Ce procédé décrit dans le brevet britannique antérieur N° 156 66 55 au nom de la demanderesse consiste à faire réagir un alcool alcoxylé ayant la formule :



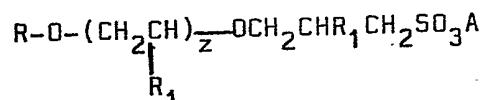
où R a la signification indiquée ci-dessus, R_1 est H ou CH_3 et z est compris entre 1 et 40, avec un halogénure d'alcoyle ayant la formule :



où X est un halogène et R_1 est H ou CH_3 , en présence d'une base de manière à produire un éther allylique ayant la formule :



où R, R_1 et z ont les significations indiquées ci-dessus et à faire réagir cet éther allylique avec un bisulfite de métal alcalin tel que le bisulfite de sodium ou de potassium de manière à produire un éther sulfonate de formule :



25 où A est un cation de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux.

L'éther sulfonate contenant les impuretés est purifié par contact avec de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène d'une manière quelconque permettant un contact intime approprié. Ce contact de purification peut par exemple être réalisé dans un autoclave. En outre, la purification elle-même peut être effectuée avec une grande gamme de variables du procédé telles que la durée, la température, la pression, etc. Habituellement, la

30

purification est effectuée à une température comprise entre environ la température ambiante et environ 250°C. Plus souvent, la température de purification est comprise entre 25 et 200°C et le plus fréquemment, elle est comprise entre environ 50 et environ 150°C. De même, on peut faire varier considérablement la durée de contact entre environ 1/4 d'heure et environ 24 heures. Plus souvent, le stade de purification est terminé en une à 10 heures. En outre, bien que la purification puisse être effectuée à la pression atmosphérique, elle est habituellement plus avantageusement effectuée à des pressions supérieures à la pression atmosphérique ou des pressions autogènes. Habituellement, la pression est comprise entre environ 0,35 et 35 kg/cm² (pression manométrique). Le plus souvent la pression est comprise entre 0,35 et 7 kg/cm².

En outre, on peut faire varier dans de larges limites la quantité de réactif de purification constitué par l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène ou par un mélange des deux. Habituellement, un léger excès de réactif est présent, par rapport à la quantité d'impuretés présentes, cette quantité pouvant être déterminée au moyen de techniques analytiques connues. Si du bisulfite par exemple est présent, il peut être déterminé au moyen de modes opératoires connus tels que le titrage. En outre, si des substances organiques diioniques sont présentes, on peut utiliser une chromatographie liquide à pression élevée. Après détermination de la quantité d'impuretés présentes, l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène peut être ajouté en des quantités molaires égales ou en excès. A titre d'exemple, on utilise un excès de 8 à 10 % d'oxyde. Habituellement, si un produit organique diionique est présent, il suffit de le faire réagir avec uniquement suffisamment d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène pour transformer l'impureté en une matière monoionique. Ainsi, il est uniquement nécessaire d'ajouter une demi-mole du réactif constitué par l'oxyde par

mole d'impureté diionique présente. Par ailleurs, si une impureté telle que du bisulfite de sodium est présente, on ajoute habituellement au moins une mole d'oxyde d'éthylène ou de propylène ou du mélange des deux par mole de bisulfite de sodium présent comme impureté.

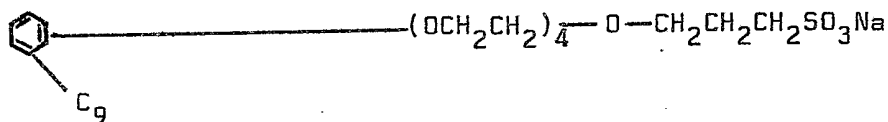
Le procédé de l'invention implique qu'on effectue la purification tandis que l'éther sulfonate est dissous en milieu aqueux. Ce milieu peut être l'eau elle-même, mais il est de préférence constitué par un mélange d'eau et d'un solvant organique miscible à l'eau tel qu'un alcool formé par un groupe alcoyle inférieur, de préférence contenant de 1 à 4 atomes de carbone. Comme réactifs typiques de ce type, on peut mentionner l'alcool isopropylique.

Lorsqu'on traite une solution d'éther sulfonate dans l'eau-alcool avec de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou un mélange de ces oxydes, on constate la formation de deux couches distinctes. On trouve que la couche inférieure contient sensiblement toutes les impuretés précédentes sous une forme chimique modifiée, tandis que la couche supérieure contient l'éther sulfonate purifié ou l'ingrédient actif. On sépare alors simplement les deux couches l'une de l'autre de manière à obtenir une solution d'éther sulfonate présentant une pureté surprenante.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent le procédé de purification de l'invention. Il y a lieu de comprendre qu'on peut effectuer de nombreuses modifications en ce qui concerne le mode de réalisation décrit, sans sortir du cadre de l'invention.

EXEMPLE 1

On a introduit un mélange de nonylphénol éthoxylate allylé (produit d'addition de 4 moles) (75 g), de NaHSO_3 (35,4g), de KNO_3 (2 g), de H_2O (150 ml) et de t-butanol (150 ml) dans un autoclave sec et propre purgé à l'air. La matière résultante



obtenue par chauffage de ce mélange à 100°C et sous une pression d'air de 1,4 kg/cm² pendant une heure, suivie par un maintien à 120°C et à une pression d'air de 3,5 kg/cm² pendant une heure, se trouvait sous forme d'une solution homogène. L'analyse a indiqué la présence d'acide fort (1,06 meq/g) et de 0,02 % de C1.

EXEMPLE 2

A 327 g du produit brut décrit dans l'exemple 1 contenu dans un autoclave agité d'une capacité de 1 litre, on a ajouté 12 g d'oxyde d'éthylène en une période d'une heure à environ 110°C. Après une période de digestion d'une heure et demie à 110°C et après refroidissement à température ambiante, on a fait passer le contenu de l'autoclave dans un entonnoir de séparation avec isolement de deux couches. La couche inférieure (73,5 g) s'est révélée comme contenant 2,0 meq/g d'acide fort et 1,4 % de l'ingrédient actif, c'est à dire du sel sulfonique désiré comme cela résulte de données analytiques. La couche supérieure se présentait sous forme d'un liquide jaune pâle contenant uniquement 0,5 meq/g d'acide fort et presque 99 % du sel sulfonique désiré.

EXEMPLE 3

De la même manière que celle décrite dans l'exemple 1, on a chauffé le composé allylique (75 g), NaHSO₃ (35,4 g), KNO₃ (2 g), du t-butanol (150 ml) et H₂O (150 ml) à 100°C en présence d'air (2,1 kg/cm²) pendant une heure, ensuite à 120°C pendant une heure (pression manométrique d'air (3,5 kg/cm²). L'analyse du mélange homogène résultant a permis de constater la présence de 0,955 meq/g d'acide fort et de 0,32 meq/g de sulfonate.

EXEMPLE 4

Comme dans l'exemple 2, on a traité le produit formé dans l'exemple 3 (315 g de mélange réactionnel brut) avec de l'oxyde de propylène (15 g) à 110°C pendant environ 2 heures. L'analyse du mélange brut à deux phases indiquait que la plus grande partie de l'acide fort (indésirable) était concentrée dans la phase inférieure (47 g dans la couche, 1,90 meq/g). De façon remarquable la phase supérieure contenait une quantité supérieure à 99 % de l'ingrédient actif désiré constitué par l'éther sulfonate et représentant une quantité de 256 g de liquide de couleur jaune paille.

EXEMPLE 5

On a effectué la sulfonation de l'éther allylique du produit d'addition de 3 moles d'oxyde d'éthylène et de dodécylphénol au moyen du procédé suivant :

On a chauffé à 55°C un mélange de 160 g d'éther allylique du produit d'addition de 3 moles d'oxyde d'éthylène et de dodécylphénol (342 meq), de 160 g d'alcool isopropylique, de 350 g d'eau, de 6,3 g de sulfite de sodium (50 meq) et de 30 g d'une solution à 25 % de sulfonate d'une préparation précédente (14 meq) agissant comme émulsionnant et on a neutralisé à pH 7,2 au moyen d'une solution aqueuse à 33,5 de métabisulfite de sodium. On a fait barboter de l'air dans le mélange à raison de 8 ml/minute. On a ajouté la solution de métabisulfite en 7 heures à une vitesse suffisante pour maintenir le pH constant.

L'analyse par iodométrie du produit a révélé une teneur totale en sulfite de 0,068 meq/g.

On a répété alors la réaction qui vient d'être décrite. Lorsqu'elle a été terminée, on a ajouté 2 ml d'oxyde d'éthylène ; le pH s'est élevé à 9,12. Après élimination du solvant constitué par de l'alcool par

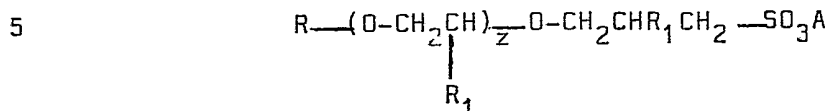
distillation, la teneur en sulfite n'était plus que de 0,027 meq/g.

EXEMPLE 6

5 On a effectué la sulfonation de l'éther allyli-
que du produit d'addition de 4 moles d'oxyde d'éthylène
et de n-octanol au moyen du procédé décrit dans l'exemple
5. A la fin de la réaction, la concentration en sulfite
était de 0,410 meq/g et le pH de 7,2. A 870 g du produit
10 on a ajouté 6 g d'oxyde de propylène et on a fait digérer
à 60°C pendant la nuit. Le pH s'est élevé à 12,9 et la
teneur en sulfite est tombée à 0,149 meq/g.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de purification de solutions aqueuses d'éther sulfonates contenant au moins une impureté constituée par du bisulfite, ces éther sulfonates ayant la formule :



où R est un groupe alcoyle en C₁ -C₃₀, un groupe alcényle en C₂ -C₃₀, un groupe alcoyle substitué en C₁ -C₃₀,
 10 un groupe alcényle substitué en C₂ -C₃₀, un groupe alcaryle contenant un ou plusieurs groupes alcoyle en C₁ -C₁₈, substitué sur le groupe aryle précité et un groupe aralcoyle contenant de 7 à 28 atomes de carbone, R₁ est H ou CH₃, z est compris entre 1 et 40 et A est un cation de
 15 métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, caractérisé essentiellement en ce qu'on met en contact la solution aqueuse précitée avec de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène et on sépare une couche supérieure résultante d'éther sulfonate purifié d'une couche aqueuse inférieure
 20 contenant l'impureté précitée.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse est un mélange d'eau et d'un alcool.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'alcool a de 1 à 4 atomes de carbone.
 25

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'alcool est de l'alcool isopropylique.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que R₁ est H.