

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 459 229**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 12875**

(54) Procédé à plusieurs stades pour la neutralisation des acides sulfoniques.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 143/00, 139/14.

(22) Date de dépôt..... 10 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Italie, 15 juin 1979, n° 12643 A/79.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : BALLESTRA CHIMICA SPA, résidant en Italie.

(72) Invention de : Giovanni Moretti.

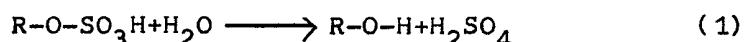
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,  
8, av. Percier, 75008 Paris.

"Procédé à plusieurs stades pour la neutralisation des acides sulfoniques."

La présente invention concerne un procédé pour la neutralisation en plusieurs stades des composés sulfonés, particulièrement des acides sulfoniques obtenus par sulfatation des alcools.

La neutralisation des alcools sulfatés en un seul stade, telle qu'elle est effectuée dans la technique actuelle, nécessite des conditions d'agitation et de refroidissement extrêmes afin d'empêcher des phénomènes locaux (au niveau micellaire) se manifestant par l'augmentation de la température et/ou le contact préférentiel de l'acide sulfonique avec l'eau de dilution et/ou l'eau de la réaction, ce qui entraîne une dégradation. Cette dégradation peut être représentée par les réactions suivantes ;



dans lesquelles R désigne le radical alcoolique. Le premier terme du côté gauche de la réaction (1) est par conséquent l'acide sulfonique. Le premier terme du côté droit de la réaction (1) est l'alcool de départ obtenu par décomposition de l'acide sulfonique en contact avec l'eau présente dans le mélange réactionnel. Comme on peut le voir le retour de l'acide sulfonique à l'alcool est accompagné par la formation d'acide sulfurique. La réaction (1) est favorisée par une augmentation de la durée de contact entre l'acide sulfonique et l'eau présente dans le mélange réactionnel, et également par une augmentation de la température du mélange.

Dans la réaction (2) le premier terme du côté gauche représente le sulfonate obtenu par la réaction de neutralisation, sel qui en présence de l'anhydride sulfurique obtenu à partir de la réaction (1) se transforme de nouveau en l'acide sulfonique initial avec formation de sulfate de sodium.

Cette seconde réaction est également favorisée par une durée de contact accrue des réactifs et par une augmenta-

tion de la température.

Même si les réactions précédentes ont lieu seulement pour une faible part de la masse totale du mélange en phase de neutralisation, le produit présente les inconvénients suivants :

(i) augmentation du pourcentage de composé sulfoné dans le produit provenant du stade de neutralisation au détriment du degré véritable de conversion obtenu dans le stade de sulfonation précédent ;

(ii) augmentation de la consommation en NaOH;

(iii) augmentation de la quantité de sulfate de sodium présent dans le produit final, avec comme conséquence une augmentation considérable de sa viscosité (toute augmentation de la viscosité du produit rend plus mauvaises les conditions d'agitation et de transfert de chaleur, ce qui conduit ainsi à la décomposition ultérieure).

En outre, le taux de sels minéraux est lié à la valeur minimum exigée pour le produit du commerce, et doit être en pratique inférieur à 1,5 - 2 %; donc en rapport avec la quantité d'acide sulfurique présent au départ dans l'acide sulfonique et qui se produit pendant le stade de la sulfonation.

Pour remédier à ces inconvénients, représentés schématiquement par les réactions (1) et (2) ci-dessus, l'état actuel de la technique propose l'utilisation de mélangeurs à grande puissance et de grosses pompes de circulation pour refroidir le mélange soumis au processus de neutralisation. La neutralisation est par conséquent effectuée dans une installation qui doit comprendre un mélangeur à grande puissance, une pompe de grande capacité et à forte pression; et un échangeur de chaleur du type à plateau ou autre, à grand rendement.

Selon la présente invention, la neutralisation est effectuée en plusieurs stades successifs en distribuant tous les agents de neutralisation dans le premier stade puis de là successivement vers le ou les stade(s) ultérieur(s), tandis que l'acide sulfonique est envoyé en parallèle, en fractions prédéterminées, dans les stades divers successifs.

Par conséquent, la présente invention fournit un procé-

dé pour la neutralisation de composés sulfonés, en particulier celle des acides sulfoniques provenant de la sulfonation des alcools sulfatables, réalisée en au moins deux stades auxquels des fractions décroissantes du composé à neutraliser sont envoyées en parallèle, tandis que la quantité totale de l'agent neutralisant est envoyée vers le premier stade, puis de là, en même temps que le mélange du composé neutralisé, le composé à neutraliser et l'eau de dilution et/ou l'eau formée pendant la neutralisation, est envoyée au réacteur suivant ou aux réacteurs successifs.

De préférence, le mélange des produits de réaction quittant chaque réacteur (ou au moins le premier réacteur) est recyclé continuellement vers le réacteur en une quantité qui est 5 à 30 fois plus grande que le débit du mélange traité dans le réacteur. Un échangeur de chaleur est de préférence monté sur le circuit de recyclage. En aval de chaque réacteur ou au moins en aval du dernier réacteur, il y a de préférence un pH-mètre qui, en fonction du pH mesuré, commande l'alimentation d'une quantité dosée d'agent neutralisant au réacteur correspondant.

Dans un procédé préféré les stades de neutralisation sont au nombre de deux, le premier stade étant le seul à comprendre le recyclage du produit neutralisé, en une quantité qui est 10 à 20 fois plus grande que le débit de ce stade, et seul le second stade, où il se produit 5 à 15 % du processus de neutralisation, est muni d'un pH-mètre.

La présente invention sera décrite par la suite à titre d'exemple, en référence au dessin ci-annexé sur lequel la figure unique représente schématiquement un procédé pour la neutralisation en deux stades d'un acide sulfonique constitué par un éthoxysulfate d'alcool contenant 3 moles d'oxyde d'éthylène pour fabriquer une matière active avec une concentration de 70 % en poids dans le produit final obtenu.

En se référant au dessin, 419 kg/h d'acide sulfonique arrivent d'un stade de sulfonation par une conduite 10. Ce flux est divisé entre deux conduites 11 et 12, dont la première fournit 85 à 95 % du flux total d'acide sulfonique au

5 premier réacteur 20. La quantité totale d'hydroxyde de sodium nécessaire qui, dans ce cas, est d'environ 40 kg/h dilué avec environ 171 kg/h d'eau (arrivant par une conduite 22), arrive dans le premier réacteur 20 par une conduite 21. Ainsi 85 à 95 % de la réaction de neutralisation ont lieu dans le réacteur 20.

10 Une pompe 30 enlève le mélange en cours de neutralisation par le fond du premier réacteur 20 et le recycle par les conduites 23, 24 et 25. La capacité de la pompe 30 est convenablement 10 à 20 fois la quantité totale passant par les conduites 11 et 21. Un échangeur de chaleur 31 maintient la température du mélange dans le premier stade de la réaction dans une plage allant d'environ 40°C à environ 45°C. A la sortie de l'échangeur 31, la conduite 24 se divise en 15 deux conduites 25 et 26, la première envoyant la majeure partie du liquide provenant de la conduite 23 au réacteur 20 (par exemple 5670 à 6090 kg/h) tandis que la dernière n'envoie qu'une petite fraction au second réacteur 40 (par exemple 567 à 601 kg/h). La quantité traversant la conduite 26 doit être évidemment égale, en moyenne, à la somme des 20 quantités traversant les conduites 11 et 21 qui alimentent le premier réacteur 20.

25 La seconde fraction d'acide sulfonique à neutraliser (5 à 15 % du flux total) est envoyé dans le second réacteur 40, et le produit complètement neutralisé sort du réacteur 40 par une conduite 41. Les dimensions des deux réacteurs 20 et 40 sont choisies de façon telle, que la durée de passage dans le premier réacteur est comprise entre 10 et 20 minutes tandis que la durée de passage dans le second est 30 limitée à 1 - 6 minutes.

35 La courte durée de passage dans le second réacteur 40 de neutralisation permet d'effectuer la correction efficace du pH du mélange sortant du second réacteur. A ce point de vue, une pompe 50 permet de prélever de petites quantités du produit fini dans la conduite de sortie 41, puis de les envoyer vers le pH-mètre 51 et de là de les renvoyer dans le système par l'intermédiaire d'une conduite 52 qui débouche dans la conduite 23 du circuit de recyclage.

Un signal 60 de commande dépendant de la valeur du pH mesurée sur le mélange prélevé, est envoyé à un doseur automatique correcteur 61 de NaOH qui est alimenté depuis la source d'hydroxyde de sodium par une conduite 62 et qui, au moyen d'une conduite 63, peut envoyer les petites quantités nécessaires d'hydroxyde de sodium dans le second réacteur 40 pour effectuer ladite correction. Le doseur automatique 61 peut également alimenter des quantités corrigées d'hydroxyde de sodium par une conduite 64 au premier réacteur 20 en passant par la conduite 23 du circuit de recyclage, bien que ce processus ne soit généralement nécessaire que pendant le démarrage de l'installation.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

**EXEMPLE 1 : Neutralisation de l'alcool laurylique sulfaté dans une installation de sulfonation à SO<sub>3</sub> gazeux.**  
Matière brute : alcool laurylique synthétique en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>; poids moléculaire moyen 207. L'acide est d'abord neutralisé au laboratoire à l'aide d'un solvant (alcool éthylique) dans les conditions optimales (exemple).

Dans une installation comme celle décrite ci-dessus, on obtient 350 kg/h de matière active (M.A.) dilués dans l'eau à une concentration finale de 32 % de matière active.

Les produits obtenus avec ces modes opératoires donnent les résultats analytiques suivants :

neutralisation au laboratoire	dans l'installation
-------------------------------	---------------------

M.A.	30,40 %	32,60 %
Produit non sulfoné	0,72 %	0,75 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,33 %	0,34 %
H <sub>2</sub> O-alcool	le reste	le reste

**EXEMPLE 2**

Neutralisation de l'alcool laurylique contenant trois moles d'oxyde d'éthylène (OE) sulfaté dans une installation avec SO<sub>3</sub> gazeux.

Matière de départ alcool laurylique synthétique en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> + 3 OE; poids moléculaire moyen 339.

L'acide est d'abord neutralisé au laboratoire à l'aide

d'un solvant (alcool éthylique) dans des conditions optimales:

Celles-ci comprennent la neutralisation rapide à faible concentration pour éviter la décomposition non-contrôlée (essai A). On essaie également dans l'essai B de neutraliser en utilisant l'équipement normal du laboratoire avec une concentration en matière active (M.A.) de 70 % sans l'aide d'un solvant (alcool éthylique). Dans une installation comme celle décrite ci-dessus, on fabrique environ 450 kg/h de matière active dilués dans  $H_2O$  à une concentration finale de 70 % de M.A. C'est l'essai C.

A : Analyse de l'échantillon neutralisé au laboratoire avec une faible concentration en M.A. à l'aide d'un solvant.

B : Analyse du même échantillon acide neutralisé au laboratoire avec une concentration élevée en M.A. sans l'aide d'un solvant.

C : Analyse du même échantillon acide neutralisé dans l'installation.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
M.A.	27,5 %	66,2 %	73,3 %
Produit non sulfoné	0,45 % (1,45%)	4,60% (6,95 %)	1,33% (1,82%)
$Na_2SO_4$	0,28 %(1,02%)	2,10% (3,17 %)	0,82% (1,12%)
$H_2O$ /alcool	le reste	$H_2O$ le reste	$H_2O$ le reste

Les valeurs pour l'alcool non sulfoné (ou décomposé) et les valeurs pour  $Na_2SO_4$  calculées par rapport à 100 % de matière active sont indiquées entre parenthèses.

Ces valeurs sont sensiblement égales pour les essais A et C tandis que dans l'essai B le niveau de décomposition élevée est apparent quand le même acide de départ est utilisé dans les trois cas.

R E V E N D I C A T I O N S  
=====

- 1.- Procédé pour la neutralisation de composés sulfonés, caractérisé par le fait qu'il comprend l'envoi en parallèle de quantités décroissantes du composé à des réacteurs successifs, l'envoi au premier réacteur de presque la quantité totale de l'agent neutralisant nécessaire et suffisant pour neutraliser le composé, et l'envoi successif du produit sortant de chaque réacteur au réacteur suivant.
- 5
- 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'une partie du produit sortant d'au moins du premier réacteur est recyclé continuellement vers le réacteur en une quantité 5 à 30 fois plus grande que la quantité arrivant au réacteur.
- 10
- 3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'échange de chaleur est effectué pendant le recyclage.
- 15
- 4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il comprend la mesure du pH du produit sortant au moins du dernier réacteur et l'envoi de l'agent neutralisant au réacteur en fonction du pH mesuré.
- 20
- 5.- Procédé selon la revendication 1, utilisant deux réacteurs, caractérisé par le fait que le premier réacteur est alimenté avec 95 à 85 % du composé sulfoné et que le second réacteur est alimenté avec 5 à 15 % de ce produit, qu'une proportion du produit sortant du premier réacteur est recyclée continuellement vers le premier réacteur en une quantité égale à 10 - 20 fois celle du produit entrant dans le premier réacteur, que le pH du produit sortant du second réacteur est mesuré et que l'agent neutralisant est envoyé au second réacteur en fonction du pH mesuré.
- 25
- 30

1/1

