

12 MAR. 1963

284406



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de Enero de 1963, con el nº. 284.406

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ

NV., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van

Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE PROPILENO"

El invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de propileno y a los polímeros preparados de este modo. El procedimiento del invento es particularmente adecuado para la preparación de productos de polimerización de propileno en los que el número de átomos de carbono en las moléculas varía de 6 a 18, particularmente de 12 a 15.

Es bien conocido el uso del llamado tetrámero de propileno como agente alcoholante en la producción de hidrocarburos aromáticos alcoholados, que son particularmen

284406



te valiosos como materiales de partida en la producción de detergentes. En lugar de tetrámero de propileno, puede emplearse una fracción polímera de tetrámero de propileno, es decir, una fracción de polímero de propileno

5 constituida predominantemente por polímeros de propileno que tienen 12 átomos de carbono en la molécula. Los productos de polimerización de propileno del invento presente pueden emplearse también para las mismas aplicaciones, habiéndose encontrado que presentan importantes ventajas

10 en lo que se refiere a las propiedades de los alcohol-benceno-sulfonatos detergentes que se obtienen como productos finales.

En la patente británica 675.816, se ha descrito un procedimiento para la polimerización catalítica de propileno en hidrocarburos normalmente gaseosos conteniendo

15 propileno, que abarca las operaciones de separar de los productos de reacción polímeros una fracción de punto de ebullición más alto que contiene tetrámero de propileno, una fracción polímera intermedia que contiene polímeros

20 de 8 a 10 átomos de carbono en la molécula, y una fracción polímera de punto de ebullición menor que contiene polímeros de propileno que tienen de 4 a 7 átomos de carbono en la molécula, devolver dicha fracción polímera intermedia a la zona de polimerización de propileno, y poli

25 merizar separadamente la fracción polímera de punto de ebullición menor. El procedimiento del presente invento se diferencia del procedimiento que acaba de describirse en que la fracción polímera de punto de ebullición menor no se somete necesariamente a un tratamiento de polimerización

30 separado, sino que puede utilizarse de cualquier ma-

284406



nera que convenga según las circunstancias. Además, la fracción polímera intermedia, que se devuelve a la zona de polimerización de propileno, puede comprender también moléculas con 11 átomos de carbono. En realidad, esta fracción polímera intermedia puede considerarse como constituida predominantemente por hidrocarburos que tienen en sus moléculas más de 8 átomos de carbono y menos de 12.

La patente británica mencionada describe también una realización del procedimiento según se ha descrito anteriormente en la que la primera zona de polimerización está constituida por varias cámaras separadas y la fracción polímera intermedia no se devuelve a la totalidad de dichas cámaras. Esto es también una característica del procedimiento del presente invento.

De acuerdo con esto, en el procedimiento del invento, una alimentación que contiene propileno se desdobla en dos corrientes, la menos importante de las cuales se mezcla con una corriente de devolución, tal como se ha señalado anteriormente por la expresión "fracción polímera intermedia", introduciéndose la mezcla resultante en una zona de reacción de polimerización, mientras que la corriente principal de alimentación que contiene propileno se introduce en una zona de reacción de polimerización separada. Los efluentes de ambas zonas de reacción se reúnen y se someten a destilación o a otra operación de fraccionamiento adecuada. Como es natural, el tratamiento adicional combinado de los efluentes de ambas zonas de reacción se ha descrito ya también en la Memoria descriptiva británica.

De acuerdo con el presente invento, se emplean ca

284406



talizadores diferentes en las dos zonas de reacción. El catalizador contenido en la zona de reacción para la fracción polímera intermedia con alimentación conteniendo propileno nuevo adicional, es, según el invento, del tipo constituido por óxido de aluminio y dióxido de silicio, donde los dos componentes pueden estar presentes, al menos en parte, en forma de silicatos de aluminio. En la zona de reacción en la que se introduce solamente alimentación conteniendo propileno nuevo, el catalizador, según el invento, es del tipo que contiene ácido fosfórico.

Hay que advertir que los dos tipos de catalizadores empleados de acuerdo con el invento son bien conocidos y se han usado frecuentemente en la polimerización de propileno. Sin embargo, una nueva característica en el procedimiento del invento es que un tipo de catalizador se emplea en la zona de reacción para la alimentación que contiene propileno nuevo, y el otro tipo de catalizador para la zona de reacción separada a la que se devuelve la fracción polímera intermedia. Se ha encontrado, que, de este modo, se consiguen ventajas importantes, como se explicará más adelante.

En la Memoria descriptiva británica a que se ha aludido ya, se manifiesta una preferencia por el empleo de catalizadores de polimerización del tipo ácido fosfórico. También se mencionan otros tipos de catalizadores, pero no el tipo esencialmente constituido por alúmina y sílice. En lo que se refiere a tales catalizadores de polimerización, puede citarse, por ejemplo, la patente americana 2.993.941.

En general, pueden emplearse también en el proce-

284406



dimiento del invento todos los catalizadores de ácido fosfórico sólidos corrientes bien conocidos y disponibles en el comercio. El ingrediente esencial en tales catalizadores es un ácido del fósforo en el que el fósforo tiene una valencia de 5, preferiéndose, en general, ácido ortofosfórico como material de partida para la preparación del catalizador, por ser barato y fácilmente asequible. Puede mezclarse con un material soporte adecuado en forma de una solución acuosa de 75% en peso, o incluso de mayor concentración. Sin embargo, el ácido puede emplearse también en estado sustancialmente puro, e incluso puede contener pentóxido de fósforo libre. Puede emplearse también ácido pirofosfórico, ya que se incorpora fácilmente con soportes silíceos y otros soportes inertes. Otro ácido de fósforo que puede emplearse es el ácido tetrafosfórico. El ácido metafosfórico es menos adecuado.

Los materiales que pueden emplearse como absorbentes o soportes pueden dividirse de un modo aproximado en dos clases. La primera clase comprende material de carácter predominantemente silíceo e incluye tierra de diatomeas, kieselguhr y sílice porosa preparada artificialmente. La segunda clase comprende silicatos de aluminio y sustancias, que se encuentran en estado natural, tal como varias tierras de batán y arcillas, por ejemplo, bentonita, montmorillonita, etc., así como silicatos de aluminio preparados artificialmente. Los materiales de la segunda clase pueden emplearse también juntos con los de la primera.

A título de ejemplo, se han encontrado catalizadores comerciales convenientes que daban el siguiente análisis

284406



sis aproximado:

	P_2O_5	63-64%, en peso
	SiO_2	26,5%, " "
	H_2O	5-6%, " "
5	$Fe_2O_3/Al_2O_3/MgO$	4%, " "

En estos catalizadores, hay, aproximadamente, una molécula de P_2O_5 por cada molécula de SiO_2 . Durante la fabricación del material catalítico, puede suponerse que estos óxidos han reaccionado, por lo menos en parte, con formación de complejos de fosfato con silicio.

El catalizador de sílice-alúmina empleado en el procedimiento del invento puede ser un catalizador de arcilla natural o una sílice-alúmina sintética, y contiene, preferiblemente, más sílice, en peso, que alúmina. Como ejemplos específicos de catalizadores, pueden mencionarse los catalizadores sintéticos de gel de sílice-alúmina que contienen 10, 20, 30 y 40% en peso de alúmina y, entre las arcillas que se encuentran en estado natural, pueden mencionarse, por ejemplo, arcillas montmorilloníticas, arcilla "Silverton", etc. Como es fácil comprender, las arcillas naturales se suelen activar antes de emplearlas como catalizador. En general, los catalizadores de sílice-alúmina adecuados abarcan aquellos cuyas composiciones están representadas por la fórmula general $Al_2O_3 \cdot n SiO_2$, donde n representa un número comprendido entre 0 y 100, preferiblemente, de 3,5 a 60, aproximadamente. Esto corresponde de un modo aproximado a la relación ponderal preferida, que está entre los límites de 30 : 70 a 3 : 97. Son preferidos particularmente los catalizadores en que la relación ponderal de Al_2O_3 a SiO_2 está entre los lími-



tes de 14:86 a 9:91. Los catalizadores de este tipo se en
cuentran disponibles en el comercio.

Un método para preparar catalizadores de sílice-
alúmina adecuados comprende, por ejemplo, secar, y des-
pués moler, gel de sílice y alúmina. El gel de sílice y
5 la alúmina pueden mezclarse antes o después de moler, y
su mezclado puede efectuarse después de secar por separa-
do cada uno de los componentes. En general, se prefiere
realizar la operación de secado a temperaturas por debajo
10 de 200°C., por ejemplo, entre los límites de 100 a 140°C.
Los catalizadores del tipo sílice-alúmina se usan general-
mente en la industria del petróleo para el craqueo catalí-
tico de hidrocarburos.

El procedimiento del presente invento es especial-
15 mente ventajoso porque da un elevado rendimiento de una
fracción polímera que contiene moléculas de 12 a 15 átomos
de carbono, calculado en % en peso de la alimentación de
propileno. Además, la producción de esta fracción políme-
ra, de tan gran utilidad, por cada Kg. de catalizador por
20 hora, es muy elevada.

En el procedimiento del invento, puede emplearse
como alimentación propileno puro o prácticamente puro pero,
en la práctica, será preferible, en general, emplear mez-
clas gaseosas que contengan propileno, tal como se obtie-
25 nen en las refinerías de petróleo. Dichas mezclas contie-
nen, generalmente, entre 30%, aproximadamente, y 65%, a-
proximadamente, en peso, de propileno, estando constituí-
do el resto prácticamente por propano únicamente.

En el dibujo que se adjunta, los dos reactores de
30 polimerización se denotan por 1 y 2, respectivamente. El



104402 102 W

reactor 1 contiene el catalizador de ácido fosfórico sólido, y el reactor 2 contiene el catalizador de Al_2O_3/SiO_2 . Se introduce en el reactor 1 alimentación fresca conteniendo propileno, mientras que la alimentación del reactor 2 está constituida por la fracción polímera intermedia devuelta, tal como se ha definido anteriormente, diluida con una cierta proporción de alimentación fresca que contiene propileno. La relación ponderal de los dos componentes que constituyen la corriente de alimentación que va al reactor 2 tiene que ser de tal naturaleza que favorezca la formación de la fracción polímera que se desea obtener al final. En general, la relación ponderal de la fracción polímera intermedia al propileno fresco introducido, excluyendo diluyentes contenidos en la alimentación de propileno, tal como propano, debe estar comprendida entre 0,7 y 3, prefiriéndose los límites entre 1 y 2. La relación ponderal de alimentación de propileno introducida en el reactor 1 y en el reactor 2, respectivamente, debe estar ajustada, de preferencia, de acuerdo con la fórmula

$$P = a(36,2 R - 6,2R^2 + 21),$$

donde P representa el porcentaje en volumen de la alimentación total de propileno que pasa al reactor 1, R representa la relación ponderal de fracción polímera intermedia a propileno contenido en la corriente de alimentación del reactor 2, y a representa un factor que es aproximadamente igual a 1, variando su valor entre los estrechos límites de 0,97 y 1,03.

La alimentación fresca conteniendo propileno se introduce en el sistema, representado en el dibujo, por la línea 8, y luego se desdobra en dos corrientes, una de las



1403

cuales pasa al reactor 1 por la línea 9, pasando la otra al reactor 2 a través de la zona de secado 10, la línea 11 y la 12. La fracción polímera intermedia devuelta pasa también a la línea 12 y al reactor 2 desde la línea 13.

5 Los efluentes de los reactores 1 y 2 se juntan y pasan a la columna de destilación 3 por la línea 14. En la columna 3 se retira, por la línea 19, el propileno no convertido y cualquier propano u otro material diluyente inerte que puedan quedar, del gas de alimentación fresco. El pro-

10 ducto del fondo de la columna 3 se hace pasar, a través de la línea 15, a la columna 4, donde se obtiene una fracción polímera ligera en forma de producto de cabeza y, a través de la línea 20, pasa al almacenaje y/o al equipo de tratamiento, no incluido en el sistema del dibujo. Por

15 la línea 16, se pasa el producto del fondo a la columna 5, desde donde la fracción polímera intermedia, obtenida como producto de cabecera, se devuelve al reactor 2 pasando por las líneas 13 y 12. El producto de fondo de la columna 5 puede pasarse, por la línea 17, a la columna 6,

20 donde puede separarse una fracción constituida predominantemente por polímeros en C_{12} , como producto de cabecera, desde un producto de fondo que comprende los polímeros $C_{13}-C_{15}$ y todos los productos de punto de ebullición mayor formados en el curso de la reacción. Alternativamente,

25 la totalidad del producto de fondo de la columna 5 puede pasarse desde la línea 17 a la línea 18 por una línea de conexión, no representada en el dibujo, o puede faltar la columna 6, de manera que las líneas 17 y 18 son idénticas. En todo caso, los materiales de punto de ebullición mayor,

30 que forman el producto de fondo de la columna 7, se reti-

286700



ran por la línea 23, y el producto de cabecera, que es la fracción $C_{12}-C_{15}$ ó $C_{13}-C_{15}$ deseada, se pasa al almacenaje y/o se usa directamente después, a través de la línea 22. Cuando se emplea la columna 6 para separar una fracción C_{12} , esta fracción se pasa al almacenaje y/o al uso directo a través de la línea 21.

Se comprobará que el dibujo muestra la instalación que ha de usarse sólo de un modo esquemático. Todos aquellos detalles del equipo que hay que emplear, como será obvio para los expertos en esta técnica, tal como, por ejemplo, las válvulas por las que se ajustan las proporciones que han de pasar de la alimentación conteniendo propileno a los reactores 1 y 2, respectivamente, se han omitido. También será evidente para los expertos en esta técnica que el esquema permite hacer muchas variaciones, sin que deje de seguir siendo adecuado para uso como procedimiento dentro del alcance del presente invento.

Aunque, en principio, las condiciones que hay que mantener en el reactor 1 pueden variar entre límites bastante amplios, puede decirse que las temperaturas preferidas están entre los límites de 200 y 250°C. y las presiones preferidas están generalmente entre 20 y 100 atm. abs. Las temperaturas más preferidas están comprendidas entre 215 y 235°C., y las presiones entre 35 y 50 atm. abs. Las velocidades espaciales preferidas oscilan entre 1,5 y 3,5 litros de alimentación líquida total por kg. de catalizador por hora, siendo las que más se prefieren las velocidades espaciales entre 2 y 3 litros.

También en el reactor 2, al que se devuelve la fracción polímera intermedia, pueden variar las condicio-

284400

- c M



nes dentro de límites bastante amplios. Las temperaturas preferidas están comprendidas entre 130 y 150°C., siendo las más preferidas las comprendidas entre 135 y 145°C. En general, la presión en este reactor es algo más alta que en el reactor 1, en el que se introduce solamente alimentación conteniendo propileno fresca, aunque puede decirse que se aplican también al reactor 2 los más amplios límites de presiones adecuadas que se han señalado al hacer referencia al reactor 1, es decir, de 20 a 100 atm.abs. Pero, los límites de presión preferidos están, aproximadamente, entre 44 atm.abs. y 60 atm.abs. El criterio para que la presión sea suficientemente alta es que la alimentación total al reactor esté en estado líquido, ya que la reacción transcurre mucho mejor en cuanto se refiere a conversión y rendimiento del polímero deseado, cuando se pone en contacto una mezcla de reacción líquida con el catalizador, que cuando la reacción ha de transcurrir en fase gaseosa. Las velocidades espaciales preferidas y las más preferidas en el reactor 2 son las mismas que se han indicado para el reactor 1.

La actividad del catalizador empleado en el reactor 2 es máxima cuando la mezcla de reacción está sustancialmente libre de agua. Esta es la razón por la cual la zona de secado 10 se ha incorporado en la instalación, según se representa en el dibujo. Pueden usarse en esta zona todos los agentes secantes corrientes, tal como, por ejemplo, cloruro cálcico, sulfato magnésico, sulfato sódico, sulfato cálcico, carbonato potásico, hidróxidos de sodio y de potasio, óxido cálcico, óxido de aluminio, anhídrido bórico, pentóxido de fósforo, ácido sulfúrico con-

284406



centrado, gel de sílice, etc.

Si se considera conveniente o necesario, puede so
meterse a un tratamiento de secado también la fracción in
termedia que se devuelve al reactor 2. Sin embargo, un
5 tratamiento de esta clase suele ser superfluo, ya que la
fracción en cuestión ha pasado por varias etapas de desti
lación, en las que se ha eliminado la mayor parte de agua
que pueda haber habido originalmente. El tratamiento de
secado en la zona 10 puede omitirse, como es natural,
10 siempre que la alimentación conteniendo propileno de que
se disponga esté ya prácticamente libre de agua. La provi
sión de una zona de secado 10 como parte del equipo perma
nente puede ser incluso innecesaria cuando se puede garan
tizar un estado suficientemente no acuoso de la alimenta
15 ción que contiene propileno. Sin embargo, el catalizador
usado en el reactor 1 exige que la alimentación no esté
excesivamente seca. En general, lo más ventajoso es una
proporción de agua comprendida entre los límites de 0,1 y
0,2% en peso y, cuando sea necesario, hay que añadir agua
20 para obtener dicho contenido de la misma en la alimenta
ción. Como es natural, cuando la alimentación esté muy
húmeda, puede ser conveniente intercalar un tratamiento
de secado antes de que las corrientes que van a los reac
tores 1 y 2, respectivamente, se separen y/o en la línea
25 9 por la que pasa la corriente al reactor 1 solamente.

El procedimiento del invento puede realizarse de
tal manera que se obtengan polímeros de propileno con 6
átomos de carbono como mínimo y 18 átomos de carbono como
máximo en sus moléculas, bien sea en forma de una fracción
30 conjunta o bien en forma de fracciones separadas con pesos

284406



moleculares crecientes de los polímeros contenidos en ellas. Pero, preferiblemente, se ajustan las condiciones de tal modo que se obtenga el máximo rendimiento posible de polímeros C_{12} a C_{15} . Puede usarse una mezcla que contenga todos estos polímeros, directamente, con materia prima en la producción de detergentes, pero, frecuentemente, es conveniente obtener fracciones separadas C_{12} y C_{13} - C_{15} . Como ya se ha indicado, el equipo representado en el dibujo tiende en realidad a la producción de 2 fracciones, obteniéndose la fracción en C_{12} como cabecera de la columna 6, y la fracción C_{13} - C_{15} como cabecera de la columna 7. Ambas fracciones, que salen del sistema por las líneas 21 y 22, respectivamente, pueden usarse como agentes alcoholilantes en la producción de alcoholilbencenos, que pueden convertirse después en alcoholilbencenosulfonatos de detergentes. En general, los alcoholilbencenosulfonatos de C_{13} - C_{15} son mejores que los alcoholilbencenosulfonatos de C_{12} y, por consiguiente, debe considerarse como una ventaja particular del procedimiento de acuerdo con el presente invento, el que se obtenga una proporción muy elevada de polímeros C_{13} - C_{15} .

Conviene observar que, aunque anteriormente se ha empleado el término polímeros de propileno, los hidrocarburos olefínicos obtenidos no tienen en modo alguno exclusivamente dichos números de átomos de carbono en sus moléculas que son múltiplos de 3. También se forman durante la reacción, otros hidrocarburos olefínicos por descomposición de propileno y/o polímeros de propileno en el verdadero sentido. Además, dichos productos de descomposición pueden reaccionar con propileno o con polímeros de propi-

284406



leno o también entre ellos mismos. Esto explica por qué, en la práctica, se obtienen finalmente fracciones de olefinas en las que los números de átomos de carbono representados forman una serie completa de enteros entre el límite inferior y el superior.

Las fracciones de C_{12} y de $C_{13}-C_{15}$, o bien la fracción $C_{12}-C_{15}$ en su totalidad, no solamente pueden emplearse como agentes alcoholantes para convertir hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno, para obtener alcoholados, que pueden luego sulfonarse y utilizarse de la manera corriente para obtener alcoholarilsulfonatos, sino que, además, estas fracciones pueden convertirse en otros productos, tal como, por ejemplo, mezclas de alcoholes. Dichos alcoholes pueden sulfatarse para obtener sales de ésteres monoalcohólicos de ácido sulfúrico, que pueden usarse también como detergentes.

El uso de fracciones hidrocarbonadas olefinicas, particularmente las fracciones $C_{12}-C_{15}$, $C_{13}-C_{15}$ y tetrámero de propeno, para preparar sulfatos y sulfonatos detergentes, así como productos intermedios, tales como alcoholes, hidrocarburos aromáticos alcoholados y ácidos sulfónicos derivados de dichos hidrocarburos aromáticos alcoholados, debe considerarse también como una característica del invento. Además, el invento se refiere también a los productos resultantes de todas estas operaciones.

En principio, las fracciones hidrocarbonadas olefinicas pueden convertirse en mezclas de alcoholes mediante la adición de H_2O a los dobles enlaces. Esto puede seguirse mediante varios procedimientos conocidos, entre los que se incluyen, por ejemplo, el llamado procedimien-

284406

12



to oxo, en virtud del cual se tratan las olefinas con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de un catalizador de carboxilación, especialmente un catalizador que contenga cobalto; convirtiéndose luego el producto de reacción resultante, que está compuesto predominantemente de aldehidos, en una segunda fase, por deshidrogenación, en los alcoholes correspondientes. Los alcoholes pueden sulfatarse haciéndolos reaccionar con ácido sulfúrico, pero, si se desea, pueden condensarse primeramente los alcoholes con dihidroxi-compuestos, tal como, por ejemplo, óxido de etileno y sus polímeros, para convertirlos en éteres-alcoholes. Esto debe considerarse también como una característica del invento. Después de que se ha sulfatado la mezcla de alcoholes y/o éteres-alcoholes, se neutraliza la mezcla de ésteres ácidos obtenida. Para este fin se emplean, preferiblemente, bases inorgánicas, en particular, hidróxidos de metal alcalino. Un método conveniente para efectuar la neutralización consiste en calentar la mezcla de reacción con un exceso de las bases, preferiblemente, durante un tiempo de 1 a 2 horas a temperatura de ebullición. Todos los di-ésteres que puedan formarse durante el tratamiento de sulfatación se convierten también luego en sales de ésteres ácidos. Después de la neutralización, puede separarse la materia orgánica no sulfatada, por ejemplo, por extracción con gasolina que tenga límites de ebullición entre 60 y 80°C. Preferiblemente, se añade antes un alcohol, por ejemplo etanol o propanol, con el fin de inhibir la formación de espuma.

Si se desea, pueden convertirse también mezclas de alcoholes del invento en productos distintos de las sa

284406



les de ácido monoalcohilsulfúrico. Por ejemplo, pueden convertirse convenientemente en ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos, o de ácidos policarboxílicos, tales como los ácidos adípico, metiladípico, sebácico y ftálico. Dichos ésteres pueden emplearse, por ejemplo, como plastificantes o como aceites lubricantes sintéticos para fines especiales.

Pueden prepararse también ácidos monoalcohilsulfúricos, de una manera en sí misma ya conocida, por la acción de ácido sulfúrico concentrado sobre las mezclas de olefinas que luego no se convierten primariamente en mezclas de alcoholes. La reacción entre las olefinas y ácido sulfúrico puede realizarse, por ejemplo, a temperaturas comprendidas entre los límites de -30°C y 25°C . Las concentraciones preferidas del ácido sulfúrico empleado están entre 90 y 100 % en peso. Preferiblemente, la relación molar de ácido sulfúrico a olefinas está entre los límites de 0,5 a 5, y el tiempo de reacción entre 2 y 30 minutos. En muchos casos, es conveniente la adición de un diluyente, tal como, por ejemplo, una fracción de aceite hidrocarbonado que tenga los límites de ebullición de la gasolina. El ácido alcohilsulfúrico puede neutralizarse de la misma manera que se ha descrito arriba.

En general, para la producción de mono-alcohol sulfatos, se prefiere el procedimiento en el cual se usan alcoholes como productos intermedios, especialmente oxoalcoholes.

Pueden emplearse varios catalizadores para la alcoholación de hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno y tolueno, con las fracciones hidrocarbo

284406



nadas olefinicas obtenidas por medio del procedimiento del invento, incluyendo por ejemplo, fluoruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, cloruro de aluminio o arcilla activa. Se emplea generalmente un exceso del hidrocarburo aromático para prevenir la polimerización posterior de las olefinas presentes en la alimentación.

El fluoruro de hidrógeno se añade generalmente en estado anhidro, pero puede añadirse también mezclado con agua, por ejemplo, en forma de una solución al 46% en peso. La relación volumétrica de la fase que contiene el fluoruro de hidrógeno a la fase hidrocarbonada puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo, entre 1:10 y 5:1, pero generalmente se prefieren las relaciones comprendidas entre 2:1 y 1:2. Las temperaturas preferidas están comprendidas entre 0 y 50°C.

Cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador en la alcoholación, puede añadirse en forma de mezclas con agua que contenga por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90%, en peso, de H_2SO_4 . La relación volumétrica de la fase acuosa a fase hidrocarbonada de la mezcla de reacción está, preferiblemente, entre los límites de 2:1 y 1:2. Las temperaturas preferidas están comprendidas entre 0 y 20°C.

La sulfonación puede efectuarse también con óleum. La relación molar de trióxido de azufre total (incluyendo SO_3 presente en forma de H_2SO_4) a aromáticos alcoholados puede variar entonces muy ampliamente, p. ej: entre 1, e incluso menos de 1, y 12. Cuando el procedimiento se realiza de modo discontinuo, son muy convenientes, por regla general, las relaciones relativamente altas, por ejemplo



84406

de 3 a 5. Se prefieren relaciones bajas, por ejemplo, de 1 o incluso menos, hasta 2, generalmente, para concentraciones bajas de trióxido de azufre libre en el óleum, tal como concentraciones que lleguen hasta 25% en peso.

5 Entonces suele ser aconsejable hacer pasar trióxido de azufre gaseoso por la mezcla de reacción durante la realización de ésta. Al principio, esta mezcla puede estar constituida por el hidrocarburo aromático alcoholado con óleum o por dicho hidrocarburo con ácido sulfúrico concentrado, sin exceso de trióxido de azufre. En lugar del trióxido de azufre, puede añadirse también óleum fresco durante la reacción. En todo caso, la adición puede ser continua o intermitente. Las temperaturas convenientes para la sulfonación están comprendidas generalmente entre 5° y 15 60°C., prefiriéndose las comprendidas entre 10° y 40°C.

Entre otros agentes de sulfonación adecuados pueden citarse, por ejemplo, ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico de 98% en peso, soluciones de trióxido de azufre en dióxido de azufre y mezclas de SO_3 gaseoso con aire.

20 Los ácidos alcoholbencenosulfónicos pueden neutralizarse empleando cualquier método corriente adecuado a las circunstancias de cada caso. En general, se prefiere emplear bases inorgánicas, particularmente hidróxidos de metal alcalino.

25 El invento se refiere también a composiciones detergentes que comprenden uno o más compuestos tensoactivos preparados a partir de fracciones de hidrocarburos olefínicos según se ha descrito arriba, junto con otros ingredientes apropiados entre los que se incluyen, por ejemplo, otros compuestos tensoactivos, los denominados 30

284466



formadores de cuerpo, tal como pirofosfatos o polifosfatos de metales alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos y boratos también alcalinos, carboximetilcelulosa de sodio y otros derivados solubles de celulosa o almidón, agentes de blanqueo, tal como, por ejemplo, persulfatos, perboratos, los llamados agentes de blanqueo ópticos, promotores de espuma y estabilizadores de espuma. Además, el invento se refiere al uso de los compuestos tensoactivos como agentes de limpieza o detergentes en cualquier forma que se empleen. Por último, el invento se refiere también a artículos tratados con uno o más de estos compuestos tensoactivos, especialmente artículos limpiados o purificados por un método fundado en el empleo de estos compuestos.

El procedimiento de polimerización de propileno del presente invento da algunas corrientes de subproductos, además de los polímeros valiosos $C_{12}-C_{15}$, a saber, con referencia al dibujo, la corriente de propileno/propano de la línea 19, la fracción polímero ligero de la línea 20, y la fracción de colas de la línea 23. Cuando se emplea propileno puro o prácticamente puro como material de partida en el procedimiento, la corriente de cabecera de la columna 3 puede devolverse, por lo menos parcialmente, a la línea 8. Esto puede suceder, incluso si se usa una alimentación con una elevada proporción de propileno, pero, en general, cuando se emplean mezclas corrientes de propileno/propano como material de partida, el contenido de material saturado en la corriente de la línea 19 será demasiado alto para que convenga devolverle al sistema. Sin embargo, en todo caso, la mezcla de la línea 19 puede

2 344 06



emplearse convenientemente como combustible, particularmente como el llamado gas líquido. La corriente de cabece
ra de la columna 4 que pasa por la línea 20 puede emplearse, de la manera descrita en la patente británica 675.816
ya citada antes, como alimentación en un tratamiento de
polimerización separado. Sin embargo, la fracción de la
línea 20 puede emplearse también convenientemente, por
ejemplo, como disolvente. El producto de colas de la co
lumna 7 que pasa a través de la línea 23 se utilizará ge
neralmente como combustible.

Al enjuiciar los méritos del procedimiento del
presente invento puede compararse con procedimientos en
los que se devuelve la fracción polímera intermedia y, po
siblemente, también la fracción polímera más baja, a la
zona de polimerización primaria, es decir, que no adoptan
disposiciones para una zona de polimerización primaria se
parada y una zona de reacción de devolución, en la que se
introduce solamente parte de la alimentación conteniendo
propileno fresco. Tales procesos son conocidos ya, tanto
con catalizadores de ácido fosfórico sólidos como con ca
talizadores de silicato de aluminio. El procedimiento del
invento puede compararse también ventajosamente con el
procedimiento descrito en la patente británica 675.816 en
el que hay reactores de polimerización primaria y secunda
ria separadas pero donde se emplea el mismo catalizador,
es decir, un catalizador de ácido fosfórico sólido, en
los reactores de ambos tipos. Por razones prácticas, no
se tomado en consideración un procedimiento con reactores
primario y secundario separados que use un catalizador de
silicato de aluminio en la zona de reacción primaria, ya

284406



que, con un catalizador de esta clase, la producción primaria de polímeros intermedios es relativamente baja, formándose la mayoría de los polímeros en menor o en mayor molecularidad que los de la fracción intermedia, tal como se ha definido arriba. Esta es la razón por la cual no representa una gran diferencia el que la fracción polímera intermedia se devuelva al reactor primario o a un reactor secundario separado. Sería necesario disponer por lo menos de 5, y posiblemente hasta de 10, reactores, de una cierta capacidad para el proceso de polimerización primaria, para producir suficiente alimentación para un reactor secundario de la misma capacidad. Por consiguiente, puede suponerse con seguridad que la producción general de un procedimiento en el que la fracción polímera intermedia se trata en un reactor de polimerización secundaria separada será esencialmente igual que la de un procedimiento en que la fracción polímera intermedia se devuelve completamente a la zona de polimerización primaria en caso que se emplee un catalizador de silicato de aluminio en dicha zona de polimerización primaria.

Hay que advertir que la patente americana 2.993.941, a la que se ha aludido ya anteriormente, describe un procedimiento que comprende la reacción catalítica de una olefina de cadena ramificada conteniendo de 10 a 12 átomos de carbono y que hierve entre los límites de 171°C, aproximadamente, y 204°C., aproximadamente, para pasar a una olefina de cadena ramificada de peso molecular mayor, que hierve entre los límites de 204 - 260°C. por contacto de dicha olefina con una olefina de bajo peso molecular, seleccionada del grupo constituido por propileno e isobuti-

284406



lento, en presencia de un catalizador de sílice-alúmina natural o sintético. El proceso de reacción que tiene lugar en la zona de reacción secundaria del procedimiento de acuerdo con el invento, reactor 2 del dibujo, puede decirse que cae dentro de esta descripción general. Sin embargo, no se hace mención específica en dicha patente americana al uso de una fracción intermedia de polímeros de propileno como la olefina de cadena ramificada que contiene 10 a 12 átomos de carbono. Unicamente se indica que este material de partida olefínico puede ser una especie de olefina de cadena ramificada alifática simple, o que puede ser una mezcla de olefinas de C_{10} a C_{12} de dicha descripción. En todo caso, la mencionada patente americana no proporciona una base para predecir las ventajas importantes que se consiguen empleando el procedimiento del presente invento.

Para ilustrar más el presente invento, se da el siguiente ejemplo específico. Se observará que este ejemplo es meramente ilustrativo y no debe interpretarse en sentido limitativo, puesto que las enseñanzas básicas contenidas en el mismo pueden variarse, según comprenderán fácilmente los expertos en esta técnica.

EJEMPLO

Se polimerizó propileno usando equipo del tipo representado por el dibujo. En este experimento, el reactor 1 contenía 1090 kg. de un catalizador sólido, conteniendo ácido fosfórico, siendo la temperatura promedio del catalizador 225°C; la presión, de 40 atm. y la velocidad espacial 2,5 litros de alimentación líquida total por kg. de

284406



5 catalizador, por hora. El reactor 2 contenía 1000 kg. de un catalizador compuesto por 12 por ciento, aproximadamente, en peso de Al_2O_3 y, aproximadamente, 88 por ciento en peso de SiO_2 , siendo la temperatura promedio del catalizador 135-145°C; la presión, de 35 atm. y la velocidad espacial, de 2,5 litros de alimentación líquida total por kg. de catalizador, por hora.

10 Se introdujo una mezcla de propileno y propano en la que la proporción de propileno era aproximadamente 56 por ciento en peso, a través de la línea 8, a una velocidad de 2427 kg. por hora, de manera que las cantidades de propileno y propano, respectivamente, introducidas en el sistema fueron 1359 kg. y 1068 kg. Según la fórmula $P = a(36,2 R - 6,2R^2 + 21)$, de que se ha hecho mención ya anteriormente, poniendo a igual a 1 y R igual a 1,9, $(67,4 \times 1359)/100 = 915$ kg. de propileno por hora (junto con 719 kg. de propano por hora) pasaron al reactor 1 por la línea 9. Esto quiere decir que se pasaron 444 kg. de propileno por hora (junto con 349 kg. de propano por hora) al reactor 2 por las líneas 11 y 12. La cantidad de polímeros de alqueno C_9-C_{11} obtenida de la columna 5 y devuelta al reactor 2 a través de las líneas 13 y 12, alcanzó 849 kg. por hora.

25 En la columna 3, se eliminó de los productos de reacción reunidos procedentes de los reactores 1 y 2, 3276 kg. por hora, de propileno no convertido (332 kg. por hora) y del propano originado de la alimentación (1068 kg. por hora). El producto de colas de esta columna 3 (1876 kg. por hora) se pasó a la columna 4 en la que se separaron por destilación 171 kg. por hora de los polímeros de

30

284406



propileno que tenían puntos de ebullición por debajo de 132°C. La mezcla restante (1705 kg. por hora) se destiló otra vez en la columna 5, dando 849 kg. por hora de polímeros C_9-C_{11} , que se devolvieron al reactor 2, y 865 kg. por hora de un producto de colas del que, en la columna 6, se separaron 296 kg. por hora de una fracción polímera C_{12} con límites de ebullición entre 191 y 206°C. Finalmente, en la columna 7, se separaron por destilación 319 kg. por hora de una fracción polímera $C_{13}-C_{15}$ con límites de ebullición 206-260°C. La fracción polímera más alta restante, con punto de ebullición por encima de 260°C., se obtuvo, pues, en una cantidad de 241 kg. por hora.

En la Tabla I se han reproducido los resultados de este experimento junto con resultados obtenidos usando procedimientos conocidos antes de ahora, es decir, en primer lugar, un procedimiento del mismo tipo que acaba de describirse pero usando un catalizador sólido conteniendo ácido fosfórico también en el reactor 2; en segundo lugar, un procedimiento con una zona de reacción solamente usando también un catalizador sólido conteniendo ácido fosfórico, y, en tercer lugar, un procedimiento con una zona de reacción usando un catalizador de silicato de aluminio sin devolución de una fracción polímera intermedia. Se ve, por la Tabla I, que la conversión de propileno, expresada en por ciento en peso, fue prácticamente la misma siendo el valor mínimo 74 y el máximo 78. Sin embargo, los rendimientos de los polímeros $C_{12}-C_{15}$ deseados, es decir, la fracción que hierve entre 191 y 260°C., presentan una amplia variación, siendo la cantidad mínima 91, y la máxima, obtenida cuando se usó el procedimiento del presente in-

284406



vento, 294 kg. por 1000 kg. de catalizador por hora. La fracción de máxima utilidad, a saber, la de los polímeros $C_{13}-C_{15}$, que hierve entre 206 y 260°C., se obtuvo en cantidades que variaban entre una cifra tan baja como 44 y
5 otra tan alta como 152 kg. por 1000 kg. de catalizador por hora, obteniéndose los resultados óptimos cuando se empleó el procedimiento del invento.

También se representa en la Tabla I, el contenido de anillo de la fracción polímera $C_{13}-C_{15}$, es decir, la
10 proporción de compuestos que tienen un anillo carbonado en sus moléculas, expresado en volumen %. La calidad de la fracción con respecto a su uso como agente alcoholante en la fabricación de alcoholarilsulfonatos detergentes de
15 pende de su contenido de anillo que debe ser lo más bajo posible. Resulta evidente que, también en este aspecto, el procedimiento de acuerdo con el invento es superior a aquellos con los que se ha comparado.

1-4

282408

Tabla I

Procedimiento	Condiciones	Conversión de propileno (% peso)	Rendimiento sobre alimentación de propileno (peso %)			
			Fracción de p.eb. menor de 1320C.	Fracción de p.eb. 1318C-20650C.	Fracción de p.eb. 206-2600C.	Fracción de p.eb. mayor de 2600C.
Según el invento	<u>Reactor 1:</u> Catalizador: H_3PO_4 sobre SiO_2 Temperatura: 2250C. Presión: 40 atm. Vel. esp: 2,5 l/kg cat./h	77	13	<u>Reactor 2:</u> Catalizador: Al_2O_3/SiO_2 (rel. en peso 12/88) Temperatura: 1400C. Presión: 55 atm. Vel. esp. 2,5 l/kg cat./h. Rel. en peso de polímeros C_9-C_{11} a propileno: 1,9		22 suma: 46 24 18
				11 suma: 18 7 3		
Primer ejemplo comparativo	<u>Reactor 1:</u> Catalizador: H_3PO_4 sobre SiO_2 Temperatura: 2250C. Presión: 40 atm. Vel. esp.: 2,5 l/kg cat./h.	75	54	11	7	3
	<u>Reactor 2:</u> Catalizador: H_3PO_4 sobre SiO_2 Temperatura: 2250C. Presión: 40 atm. Vel. esp.: 2,5 l/kg cat./h.					

3-4

	<p>Vel. esp.: 4,5 l/kg cat./h. Relación en peso de polímeros 66-011 a propileno: 1,9</p>							
Segundo ejemplo comparativo	<p>Catalizador: H₃PO₄ sobre SiO₂ Temperatura: 225°C. Presión: 40 atm. Vel. esp.: 2,5 l/kg. cat./h. Relación en peso de polímeros 66-011 a propileno 2,1</p>	78	52	<p>11 suma: 21</p>	5	225	<p>47 suma:</p>	
Tercer ejemplo comparativo	<p>Catalizador: Al₂O₃/SiO₂ (relación en peso 12/68) Temperatura: 140°C. Presión: 50 atm. Vel. esp.: 2,5 l/kg cat./h. Sin devolución de fracción polímera intermedia</p>	74	<p>35 (In- cluyendo proporción secundaria de p.e.b. 132- 19180</p>	<p>10 suma: 24</p>	15	315	<p>94 suma</p>	

44

<p>polímeros 09-C₁₁</p>								
<p>sobre SIO₂</p>								
<p>cat./h. polímeros 09-C₁₁</p>	<p>78</p>	<p>52</p>	<p>11 suma: 21</p>	<p>5</p>	<p>225</p>	<p>47 44 suma: 91</p>	<p>19</p>	<p>17</p>
<p>H₂O₂ 2/88</p>	<p>74</p>	<p>35 (In- cluyendo proporción secunda- ria de Pieb. 132- 19180</p>	<p>10 suma: 24</p>	<p>15</p>	<p>315</p>	<p>94 126 suma: 220</p>	<p>131</p>	<p>19</p>
<p>cat./h. acción</p>								



En la Tabla II se dan los rendimientos de las fracciones C_{12} y $C_{13}-C_{15}$ deseadas, expresados en % en peso con respecto a la cantidad total de material contenido en las corrientes de producto y subproducto.

TABLA II

Procedimiento	Rendimiento sobre fracciones polímeras totales (% peso)		
	Fracción p.eb. 191aC-206aC.	Fracción p.eb. 206aC-260aC.	Fracciones p.eb. menor de 191aC y mayor de 206a C.
Según el invento	29	31	40
	suma :	60	
Primer ejemplo comparativo	15	9	76
	suma :	24	
Segundo ejemplo comparativo	14	13	73
	suma :	27	
Tercer ejemplo comparativo	14	19	67
	suma :	33	



284406



La superioridad del procedimiento de acuerdo con el invento queda demostrada de modo destacado al comparar los porcentajes para las corrientes de subproductos menos convenientes, la suma de las fracciones que hierven por debajo de 191°C y por encima de 206°C., respectivamente. Además, el rendimiento de polímeros C₁₃-C₁₅ es también el óptimo con el procedimiento del invento, como se puso ya claramente de manifiesto por la Tabla I.

Los alcohilbencenosulfonatos y las sales de ácido monoalcohilsulfúrico que se han obtenido empleando como materiales básicos el tetrámero de propeno y las fracciones C₁₃-C₁₅ obtenidas en el procedimiento de polimerización del presente invento han demostrado de modo invariable poseer propiedades muy satisfactorias como detergentes.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 24 de Enero de 1962, bajo el número 273.897, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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 siguientes:

1.- Un procedimiento para la polimerización de propileno, adecuado para preparar productos de polimerización de propileno en los cuales el número de átomos de

284406



5 carbono en la molécula varía de 6 a 18, en particular de
12 a 15, en el cual una alimentación que contiene propile
no es dividida en dos corrientes, la menor de las cuales
es mezclada con una corriente de devolución de una frac-
5 ción polímera intermedia, que consiste predominantemente
en hidrocarburos con más de 8 y menos de 12 átomos de car
bono en sus moléculas, introduciéndose la mezcla resultan
te en una zona de reacción de polimerización, mientras
la corriente principal de alimentación que contiene propi
10 leno es introducida en una zona separada de reacción de
polimerización, combiándose el efluente de ambas zonas
de reacción y sometándose a una destilación o a otro ade
cuado procedimiento de fraccionamiento, caracterizado por
que se emplean diferentes catalizadores en las dos zonas
15 de reacción, siendo el catalizador de la zona de reacción
para la fracción polímera intermedia con alimentación nue
va que contiene propileno adicionada, del tipo consisten
te en óxido de aluminio y dióxido de silicio, en el cual
los dos componentes pueden estar presentes al menos en
20 parte en forma de silicatos de aluminio, mientras que en
la zona de reacción en la cual se introduce sólo alimenta
ción nueva que contiene propileno, el catalizador es del
tipo sólido que contiene ácido fosfórico.

25 2.- Un procedimiento según el punto 1, caracteri
zado porque en el catalizador compuesto de óxido de alumi
nio y dióxido de silicio, como la relación en peso del
óxido de aluminio al dióxido de silicio está en la gama
de 3:97 a 30:70.

30 3.- Un procedimiento según el punto 2, caracteri
zado porque la relación en peso de óxido de aluminio o

284406



dióxido de silicio está en la gama de 9 a 91 hasta 14 a 86.

5 4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la temperatura en el reactor que contiene el catalizador sólido que contiene ácido fosfórico está en la gama de 200 a 250°C.

10 5.- Un procedimiento según el punto 4, caracterizado porque la temperatura en el reactor que contiene el catalizador que contiene ácido fosfórico está en la gama de 215 a 235°C.

15 6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la presión en el reactor que contiene el catalizador que contiene ácido fosfórico está en la gama de 20 a 100 atmósferas absolutas.

7.- Un procedimiento según el punto 6, caracterizado porque la presión en el reactor que contiene el catalizador sólido que contiene ácido fosfórico está en la gama de 35 a 50 atmósferas absolutas.

20 8.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la velocidad espacial en el reactor que contiene el catalizador sólido que contiene ácido fosfórico está en la gama de 1,5 a 3,5 litros de alimentación líquida total por kg. de catalizador por hora.

25 9.- Un procedimiento según el punto 8, caracterizado porque la velocidad espacial en el reactor que contiene el catalizador sólido que contiene ácido fosfórico está en la gama de 2 a 3 litros de alimentación líquida total por Kg. de catalizador por hora.

2844



10.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la temperatura en el reactor que contiene el catalizador compuesto de óxido de aluminio y dióxido de silicio está en la gama de 130 a 150°C.

5

11.- Un procedimiento según el punto 10, caracterizado porque la temperatura en el reactor que contiene el catalizador compuesto de óxido de aluminio y dióxido de silicio está en la gama de 135 a 145°C.

10

12.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la presión en el reactor que contiene el catalizador de óxido de aluminio y dióxido de silicio está en la gama de 20 a 100 atmósferas absolutas, preferiblemente de 44 a 60 atmósferas absolutas.

15

13.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la velocidad espacial en el reactor que contiene el catalizador de óxido de aluminio y dióxido de silicio está en la gama de 1,5 a 3,5 litros de alimentación de líquido total por Kg. de catalizador por hora.

20

14.- Un procedimiento según el punto 13, caracterizado porque la velocidad espacial en el reactor que contiene el catalizador de óxido de aluminio y dióxido de silicio está en la gama de 2 a 3 lts. de alimentación líquida total por Kg. de catalizador por hora.

25

15.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la relación en peso de la fracción intermedia polímera devuelta al reactor que contiene el catalizador de óxido de aluminio y dióxido

30

200003



18 MAR 1967

de silicio a la cantidad de propileno nuevo introducido en dicho reactor está en la gama de 0,7 a 3,0.

5 16.- Un procedimiento según el punto 15 caracterizado porque la relación en peso de fracción devuelta a propileno nuevo está en la gama de 1 a 2.

10 17.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque el material de alimentación introducido en el reactor con catalizador sólido que contiene ácido fosfórico y en el segundo reactor con catalizador de silicato de aluminio, respectivamente, se ajusta de acuerdo con la fórmula

$$P = a(36.2 R - 6.2 R^2 + 21),$$

15 donde P representa el porcentaje en volumen del material de alimentación total de propileno que se hace pasar al reactor primero, R representa la relación en peso de fracción polímera intermedia a propileno en la corriente de alimentación del reactor segundo, y a representa un factor que es aproximadamente igual a 1, variando su valor dentro de la gama restringida de 0,97 a 1,03.

20 18.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la alimentación que contiene propileno es secada antes de ser mezclada con la corriente de devolución de polímeros intermedios, y luego es introducida en el reactor que contiene el catalizador de óxido de aluminio y dióxido de silicio.

25 19.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 18, caracterizado porque se separa una fracción de producto que consiste sustancialmente por completo en hidrocarburos olefínicos con 12 a 15 átomos de carbono en sus moléculas.

284433



5
10

20.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque se separa una fracción de producto que consiste principalmente en hidrocarburos olefínicos con 12 átomos de carbono en sus moléculas.

5

21.- Un procedimiento según el punto 20, caracterizado porque además de la fracción C_{12} , se separa una fracción que consiste sustancialmente por completo en hidrocarburos olefínicos con 13 a 15 átomos de carbono en sus moléculas.

10

22.- Un procedimiento para la producción de una mezcla de hidrocarburos alcohilarílicos, caracterizado porque una fracción de hidrocarburo olefínico obtenida por el procedimiento de cualquiera de los puntos 19 a 21 se emplea como agente de alcoholilación para convertir un hidrocarburo aromático en hidrocarburos alcohilarílicos.

15

23.- Un procedimiento según el punto 22, caracterizado porque el hidrocarburo aromático es benceno o tolueno.

20

24.- Un procedimiento según los puntos 22 ó 23, caracterizado porque la alcoholilación se efectúa con el uso de un catalizador elegido del grupo consistente en fluoruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, cloruro de aluminio y arcilla activada.

25

25.- Un procedimiento según los puntos 22, 23 ó 24, caracterizado porque se emplea una cantidad suficiente del hidrocarburo aromático para impedir la ulterior polimerización de las olefinas presentes en la alimentación.

30

26.- Un procedimiento según los puntos 24 ó 25, caracterizado porque se usa fluoruro de hidrógeno como catalizador y se añade en estado anhidro.

284488



27.- Un procedimiento según los puntos 24 ó 25, caracterizado porque se usa fluoruro de hidrógeno como catalizador y se añade mezclado con agua.

5 28.- Un procedimiento según el punto 27, caracterizado porque se añade fluoruro de hidrógeno como solución acuosa al 46% en peso.

10 29.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 26 a 28, caracterizado porque la relación en volumen de la fase que contiene el fluoruro de hidrógeno a la fase hidrocarbonada está en la gama de 1:10 a 5:1.

30.- Un procedimiento según el punto 29, caracterizado porque la relación está en la gama de 2:1 a 1:2.

15 31.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 26 a 30, caracterizado porque la temperatura está en la gama de 0 a 50°C.

32.- Un procedimiento según el punto 24, caracterizado porque se usa ácido sulfúrico como catalizador en la alcoholación y se añade en forma de una mezcla con agua que contiene por lo menos 80% en peso de ácido sulfúrico.

20 33.- Un procedimiento según el punto 32, caracterizado porque el ácido sulfúrico se añade en forma de una mezcla con agua que contiene por lo menos 90% en peso de ácido sulfúrico.

25 34.- Un procedimiento según el punto 32 ó 33, caracterizado porque la relación en volumen de la fase acuosa a la fase hidrocarburo de la mezcla de reacción está en la gama de 2:1 a 1:2.

30 35.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 32 a 34, caracterizado porque la temperatura de reacción está en la gama de 0 a 20°C.

284406



36.- Un procedimiento para la producción de una mezcla de sulfonatos con actividad superficial caracterizado porque una mezcla de alcoholaril hidrocarburos según lo anterior se sulfona y neutraliza.

5 37.- Un procedimiento para preparar una mezcla de alcoholes caracterizado porque una fracción de hidrocarburos olefínicos obtenida por el procedimiento de cualquiera de los puntos 19 a 21 se somete a un tratamiento que efectúa la adición de agua a los dobles enlaces.

10 38.- Un procedimiento para la producción de una mezcla de sales de ácido monoalcohilsulfúrico con actividad superficial caracterizado porque la mezcla de alcoholes del procedimiento del punto 37 se sulfata y neutraliza.

15 39.- Un procedimiento para la producción de una mezcla de sales tensoactivas de ácido monoalcohilsulfúrico, caracterizado porque una mezcla de olefinas obtenidas por el procedimiento de cualquiera de los puntos 19 a 21 es sometida a la acción de ácido sulfúrico concentrado para obtener una mezcla de ácidos monoalcohilsulfúricos que luego se neutraliza.

20 40.- Un procedimiento para preparar una mezcla de ésteres de un ácido alifático o aromático carboxílico o policarboxílico, caracterizado porque para esterificar el ácido se utiliza una mezcla de alcoholes obtenida por el procedimiento del punto 37.

25 41.- Un procedimiento para lavar, limpiar o purificar de otro modo artículos, caracterizado por el uso de una composición detergente caracterizada porque comprende uno o más compuestos tensoactivos obtenidos según cual-

30



quiera de los puntos 36, 38 y 39 junto con uno o más ingre
dientes distintos elegidos de los compuestos tensoactivos,
sales destinadas a dar cuerpo, silicatos, carbonatos, sul
fatos, boratos, sodio-carboximetilcelulosa y otros deriva
5 dos solubles de celulosa o almidón, agentes de blanqueo,
espumadores y estabilizadores de la espuma.

42.- Un procedimiento para la polimerización de
propileno.

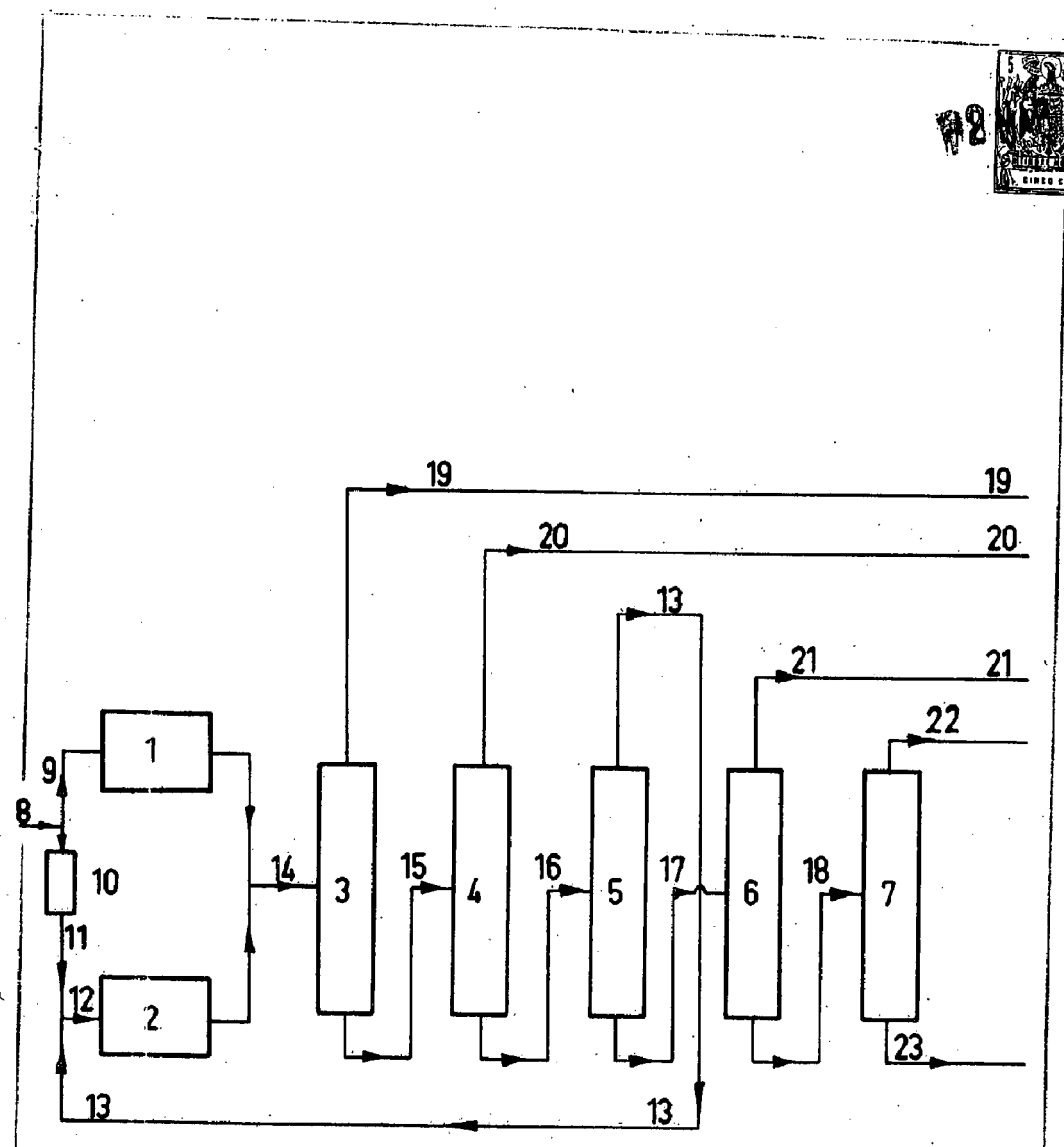
Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante
cede, representado en el dibujo que se acompaña y para
10 los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas es
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 MAR. 1963

Alfonso de Ezabeta
Pres. E.I.A.S.
[Handwritten signature]

284406



284406

[Handwritten signature]
Director de Elab. de
[Illegible text]