

319594

OG. 12.691.-MI



319594

PATENTE DE INTRODUCCION

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS ALQUILO
ARILO "

- - - - -

Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, entidad estadouni-
dense, domiciliada en 1000 South Pine Street,
PONCA CITY, OKLAHOMA (U. S. A.)

- - - - -

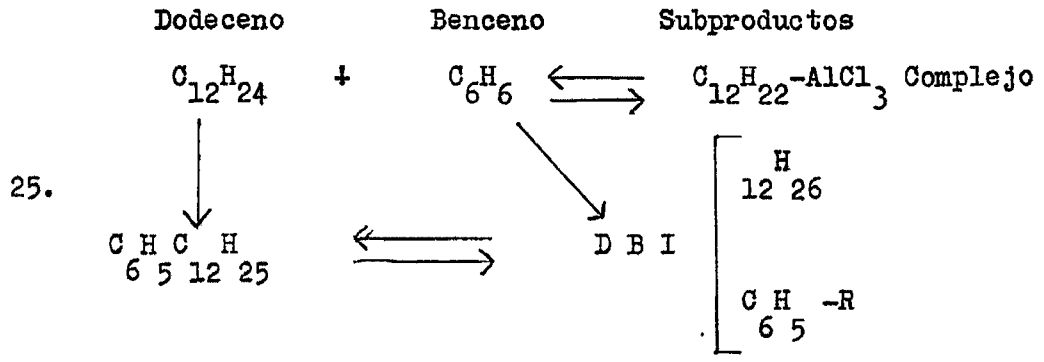


319594

Esta invención concierne a un proceso perfeccionado para la preparación de hidrocarburos alquilo arilo que implica la alquilación de un hidrocarburo aromático con una olefina, por el que el deseado hidrocarburo alquilo arilo se obtiene con altos rendimientos.

Hasta aquí, en el proceso de alquilación, se hacía reaccionar una olefina con un exceso de hidrocarburo aromático en presencia de un catalizador de alquilación bajo condiciones adecuadas para formar el deseado hidrocarburo alquilo arilo. Además del producto deseado, se formaban ciertos subproductos que originan una pérdida en el rendimiento. Estos productos comprenden hidrocarburos alifáticos y una variedad de hidrocarburos alquilo arilo cuyos grupos alquilo contienen menos átomos de carbono que los deseados.

Aun cuando no deseamos quedar obligados por una teoría en cuanto a la naturaleza exacta de la reacción entre la olefina y el hidrocarburo aromático, y particularmente la que implica las reacciones laterales, creemos que la reacción puede ser explicada, usando el benceno y el dodeceno como reaccionantes específicos, sustancialmente en la forma siguiente:



Dodecilbenceno

En el que R es un grupo alquilo que contiene 4-8 átomos de carbono.

319594



Para mayor brevedad, preferimos identificar los subproductos arriba anotados en la forma general de dodecibenceno intermedio o DBI.

- Es, por tanto, un objeto principal de esta invención el proveer un proceso para la producción de hidrocarburos alquilo arilo, el cual obvia las desventajas del proceso de la técnica anterior. Es otro objeto de nuestra invención la provisión de un proceso por el que se mantiene a un mínimo la formación de subproductos indeseables.
- 5.
10. Otros objetos y ventajas de la presente invención se pondrán en evidencia en la descripción que sigue:

- Hablando en general, la presente invención comprende un proceso por el que pueden obtenerse altos rendimientos de hidrocarburos alquilo arilo mediante la reacción de una olefina con un hidrocarburo aromático en presencia de un catalizador de alquilación en ciertas condiciones, para que se produzca la alquilación, la separación del lodo que forma y la destilación fraccionada del producto alquilado y subproductos. Después de separar los deseados hidrocarburos alquilo arilo y los subproductos por destilación fraccionada, los subproductos son re-circulados por el paso de alquilación.
- 15.
- 20.

- Con objeto de descubrir todavía más claramente la naturaleza de esta invención, los pasos individuales de los que se ha hablado antes serán explicados en detalle e ilustrados por ejemplos específicos. En los ejemplos, todas las partes se entienden por peso.
- 25.

319594



I. MATERIAS PRIMAS

A. Hidrocarburo Olefina.

Los hidrocarburos olefinas que pueden ser usados en el proceso de la presente invención son los polímeros

5. de las olefinas de bajo peso molecular, tales como el propileno puro o mezclas de propileno y etileno con otros hidrocarburos volátiles como los que se encuentran presentes en los gases que han sufrido el cracking. Una olefina preferida son los polímeros del propeno, tal como el dodeceno

10. o el pentadeceno.

B. Hidrocarburo aromático.

El hidrocarburo aromático puede ser benceno o tolueno; no obstante, pueden usarse otros hidrocarburos aromáticos si se desea.

15.

C. Catalizador.

Los catalizadores adecuados son los del tipo Friedel-Crafts, tales como:

Haluros del Grupo II: Cloruro de cinc.

Haluros del Grupo III: Fluoruro de boro, cloruro

20. de boro, bromuro de boro, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, yoduro de aluminio, cloruro de galio, cloruro de escandio.

Haluros del Grupo IV: Tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, cloruro estánico, bromuro estánico.

Haluros del Grupo V: Tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, tricloruro

25. de bismuto.

Varios: Cloruro férrico, fluoruro de hidrógeno, ácido sulfúrico.

30.

Preferimos generalmente el empleo del cloruro de



319594

aluminio.

D. Separación del Lodo.

- Después de la reacción entre el hidrocarburo aromático y la olefina, en presencia del catalizador de alquilación, se deja sedimentar la mezcla resultante durante 30 minutos, después de lo cual se retira el lodo catalizador. Si se desea, puede añadirse una cantidad adicional de catalizador, agitando la mezcla resultante y dejándola sedimentar nuevamente, después de lo cual se separa el lodo catalizador.
5. El lodo tiene alguna actividad residual catalizadora, y puede ser re-circulado si se desea.
- 10.

E. Tratamiento ácido y neutralización.

- Después de la separación del lodo, el producto restante puede ser extraído con ácido sulfúrico para eliminar el color y el olor presentes en el producto alquilado crudo. Tanto la concentración como la cantidad de ácido sulfúrico pueden ser variadas. Las cantidades adecuadas y preferidas de ácido pueden variar desde el 1 al 10 por ciento en peso o más, y del 1 al 4 por ciento en peso respectivamente, basado sobre la cantidad producto alquilado crudo presente. Las concentraciones adecuadas y preferidas del ácido sulfúrico pueden variar desde el 80 al 100 por ciento en peso y del 90 al 95 por ciento respectivamente. La temperatura empleada en el paso de extracción no es crítica; por conveniencia, se prefiere una temperatura de unos 21,1°C.
- 15.
- 20.
- 25.

- Cualquier cantidad de ácido sulfúrico contenida en el hidrocarburo aromático alquilado después de su extracción con ácido sulfúrico, se neutraliza mediante un lavado con una solución acuosa de una base, tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Una concentración preferida en
- 30.

- 6 -
319594



la base es la del 5 por ciento, no obstante, pueden emplearse concentraciones por encima o debajo de este valor. En cuanto a la cantidad de solución alcalina usada, ésta puede variar del 1 al 10 por ciento en peso sobre la cantidad de

5. producto alquilado crudo presente.

F. Fraccionamiento.

Como quiera que la condensación se efectúa en presencia de un exceso de compuesto aromático, el producto resultante después de la retirada del lodo, contiene una cantidad considerable de hidrocarburo aromático que no ha reaccionado. Contendrá, además, según se mencionó antes, hidrocarburos alifáticos, alcanos monoarilo de bajo peso molecular y algunos productos de fondo de alto punto de ebullición.

10. Después de separar el hidrocarburo aromático no reaccionado por destilación a la presión atmosférica, el producto deseado puede ser recuperado de los otros componentes de la mezcla mediante la destilación fraccionada bajo presión reducida. La temperatura a la cual se extraen los distintos componentes mediante la destilación, depende de la identidad de

15. los componentes y de la presión a que se ha efectuado la destilación. Después de haber separado el hidrocarburo aromático no reaccionado mediante destilación a la presión atmosférica, se reduce generalmente la presión a unos 20 mm. de mercurio y se continúa la destilación. A esta presión, los alcanos monoarilo de bajo peso molecular y ciertos otros componentes

20. tales como los hidrocarburos alifáticos serán separados por debajo de unos 100°C. El deseado hidrocarburo aromático alquilo sustituido se obtendrá sobre un valor de 100 a 230°C, aproximadamente.

30. Hemos encontrado que si el benceno que va a ser

319594



- alquilado se mezcla con un producto intermedio y luego es alquilada la mezcla resultante, el rendimiento del producto deseado puede ser incrementado considerablemente, con la correspondientes disminución de la producción de sub-
5. productos indeseables. Hemos encontrado, además, que, si por ejemplo, en la alquilación del benceno usando el dodeceno como lefina específica y se re-circula el DBI, el rendimiento de dodecilbenceno o postdodecilbenceno puede ser grandemente mejorado, dependiendo de la cantidad de
10. DBI re-circulado. Por ejemplo, cuando la relación del DBI re-circulado con el dodeceno usado se incrementa de 0,2 a 0,5, la mejora en el rendimiento afecta primariamente a la fracción del dodecilbenceno, con un máximo para la relación de 0,4. Por la fracción del dodecilbenceno quere-
15. mos significar aquella fracción que tiene sus puntos de ebullición inicial y final a unos 279,4°C y unos 317,1°C, respectivamente, según lo determinado por A. S. T. M., D-158 destilación tipo Engler. Si la relación del DBI re-circulado con el dodeceno se incrementa más allá de 0,5
20. el perfeccionamiento en el rendimiento afecta principalmente a la fracción del postdodecilbenceno. La fracción de postdodecilbenceno tiene un valor aproximado de ebullición de 341,6°C a 414,9°C, según lo determinado por el mismo método.
25. El dodecilbenceno y el postdodecilbenceno se expenden comercialmente y se describen con más detalle en las Patentes U. S. A. 2.808.372 y 2.807.590, respectivamente.

- Debe quedar entendido que todo lo que antecede
30. se ha dado únicamente a título de explicación. Hemos encon-

319594



trado que los rendimientos de otros hidrocarburos alquilo-
arilo pueden ser incrementados cuando se usan otras olefi-
nas y se re-circulan los productos intermedios de acuerdo
con el procedimiento antes descrito.

5. En cuanto a la cantidad de producto intermedio re-circulado en el paso de alquilación, puede ser variada grandemente dependiendo de lo indicado arriba en cuanto al producto deseado. Hemos encontrado que pueden obtenerse buenos resultados cuando la relación del re-circulado a
10. la olefina varía de 0,2 a 1,5. Las relaciones dadas antes se entienden sobre la base de peso. Con preferencia, se re-circulan todos los intermedios, por lo que la producción neta de estos es cero.

- Con objeto de descubrir la naturaleza de esta inven-
ción más claramente todavía, se darán los siguientes ejemplos, ilustrativos. Debe quedar entendido que la invención no se limita a las condiciones o detalles específicos establecidos en estos ejemplos, con la excepción de la extensión de tales limitaciones que se especifica en las reivindicaciones anejas.

20. EJEMPLO I.- ALQUILACION DEL BENCENO

- A un recipiente de reacción, equipado con agitador mecánico y termómetro, se añadió una mezcla de benceno y DBI. El dodeceno, el cloruro de aluminio en cantidad correspondiente al 5% del peso del dodeceno y el 4% de agua sobre
25. la base del peso del cloruro de aluminio fueron añadidos en un periodo de 16 minutos. Se utilizó una relación molar de benceno a olefina de 7,5 a 1. La temperatura de reacción varió entre 40 y 45 grados C. Después de la reacción se continúa la agitación del producto crudo durante 30 minutos y se
30. separa el lodo sedimentándolo por gravedad. El producto cru-

319594



do de reacción fué lavado con ácido sulfúrico concentrado y luego con una solución acuosa de hidróxido sódico, después de lo cual se separó el exceso de benceno mediante destilación a la presión atmosférica. A continuación de la

5. separación del benceno, el producto fué sometido a destilación fraccionada para separar el DBI del deseado benceno alquilo y las fracciones de postbenceno alquilo. En la Tabla I que sigue se ha resumido los resultados cuando se recircularon diversas cantidades de DBI en el paso de alquilación:

10.

TABLA I. DATOS DE RENDIMIENTO DE LA DESTILACION DE DODECILBENCENO A 20 MM HG.

(Int. Recirculado/Olefina)

	0	.20	.257	.351	.428	.497	.715	.993
15. DBI/C neta = 12 en peso	.067	.157	.124	.082	.076	.074	.026	-.078
DBI/C=12 relación de peso	.972	1.003	.992	1.074	1.074	1.057	1.008	.895
PDB/C=12 relación de peso	.211	.169	.175	.159	.133	.170	.223	.408
DBI/Benceno neto en peso	.468	.222	.200	.154	.126	.092	.047	-.024
DB/Benceno relación de peso	1.71	1.42	1.60	2.06	1.78	1.30	1.84	2.45
20. PDB/Benceno relación peso	.371	.239	2.82	.304	.219	.211	.407	1.12

DB= dodecilbenceno

PDB= Postdodecilbenceno

DBI= Dodecilbenceno intermedio.

25.

EJEMPLO 2

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que el pentadeceno sustituyó al dodeceno, y que la cantidad de cloruro de aluminio fué igual al 8 por

319594



ciento del pentadeceno empleado. En la Tabla 2 que sigue se resumen los resultados cuando se re-circularon varias cantidades de pentadecilbenceno intermedio en el paso de alquilación.

5. TABLA II.- DATOS DEL RENDIMIENTO DE LA DESTILACION DE PENTADECILBENCENO A 20 mm de Hg.

(Int. Recirculado/Olefina)

	0	.38	.64	.66	.83	1.16	1.36
PBI/C=15 relación neta en peso.	.578	.433	.365	.370	.358	.202	.157
10. PB/C=15 relación en peso	.617	.764	.710	.672	.742	.807	.801
PBI/Benceno relación neta en peso	.993	.707	.660	.652	.689	.426	.554
PB/Benceno relación en peso	1.06	1.13	1.28	1.19	1.42	1.69	2.82

PB=Pentadecilbenceno

PBI= Pentadecilbenceno intermedio.

15. Aun cuando se han descrito incorporaciones particulares de la invención, deberá quedar entendido, por supuesto, que la invención no queda limitada a las mismas, ya que pueden hacerse muchas modificaciones y, por tanto, se trata de cubrir, con las reivindicaciones anejas, cualquiera de las modificaciones que caigan dentro del verdadero alcance y espíritu de la invención.
20. No hemos descrito en detalle los procesos de sulfonación ni retirada del lodo ya que estos procedimientos son bien conocidos por los expertos en la materia.

N O T A

25. La Patente de Introducción, que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la vigente legislación

319594



ción, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS ALQUILO ARILO", citándose como Fuente de Pro-
decencia la Patente en U. S. A. nº 3.209.045, concedida en 28
de Septiembre de 1965, a la entidad solicitante, según las ca-
5. racterísticas esenciales de las siguientes:

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

1º.- Procedimiento para la producción de hidrocar-
buros alquilo arilo, caracterizado porque un polímero olefí-
nico de una olefina de bajo peso molecular reacciona con un
10. hidrocarburo aromático en presencia de un catalizador de
alquilación y bajo condiciones de alquilación para formar
una mezcla que comprende hidrocarburos alquilo arilo, cata-
lizador agotado y productos de reacción que tienen un peso
molecular más bajo y más alto que dichos hidrocarburos alqui-
15. lo arilo, en el que el lodo catalizador es separado del pro-
ducto de la reacción, en el que dicho producto de reacción
es sometido a destilación fraccionada para separar dichos
hidrocarburos alquilo arilo de dichos productos de reacción
con peso molecular superior e inferior, y porque comprende
20. el re-circulado de los productos de reacción de bajo peso
molecular en la reacción de alquilación, variando la canti-
dad de recirculación de dichos productos de reacción de ba-
jo peso molecular con relación a dicho polímero olefínico en
el valor de 0,5 a 1,5 en peso por lo que se obtienen mayores
25. cantidades de productos de alto peso molecular.

2º.- Procedimiento para la producción de hidrocar-
buros alquilo arilo, según la reivindicación 1ª, en el cual
el catalizador de alquilación es el cloruro de aluminio.

3º.- Procedimiento para la producción de hidrocar-
30. buros alquilo arilo, según la reivindicación 2ª, en el cual

319594



15/11/65

la olefina es dodeceno y el hidrocarburo aromático es benceno.

4ª.- Procedimiento para la producción de hidrocarburos alquilo arilo, según la reivindicación 2ª, en el cual la olefina es pentadeceno y el hidrocarburo aromático es benceno.

5.

5ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS ALQUILO ARILO.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una

10. sola cara:

Madrid, 15 de Noviembre de 1965

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. P.
FRANCISCO GARCIA CABREIZO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera.