

352387

OG. 14.102.-MI

18



PATENTE DE INVENCION

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

S o b r e :

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALQUILATO LINEAL "

- - - - -

Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, entidad estadounidense,  
domiciliada en 1000 South Pine Street, PONCA CI-  
TY; Oklahoma, U. S. A.

- - - - -

Inventor: Mr. John Henry SMITH

- - - - -



Esta invención se refiere a la preparación de alquilato lineal por reacción del benceno con monocloro-n-parafina. Particularmente, la invención se refiere a un proceso en el que la carga de n-parafina incluye olefina contaminante.

5. En su búsqueda de detergentes sulfonados de alquilbenceno que sean biodegradables, la industria de los surfactantes ha vuelto a los alquilatos lineales (alquilbencenos lineales, realmente, alquilbencenos secundarios) que son preparados principalmente por alquilación del benceno con monocloro-n-parafina. La casi única fuente de n-parafina es el
10. petróleo. Para su empleo en detergentes, la fuente de n-parafina es comúnmente una fracción queroseno.

- Las n-parafinas pueden ser separadas físicamente de los demás hidrocarburos presentes en el queroseno por abducción con urea o extracción con tamiz molecular. Se ha observado que las n-parafinas obtenidas con un proceso determinado usando material ceolítico para la separación, contienen
15. clorohidrocarburos que en la alquilación dan bajas conversiones y producen mayor desactivación del catalizador que lo hacen las n-parafinas procedentes de la separación con urea.
- 20.

- Se ha encontrado que las cargas de n-parafina que se comportan de la forma poco satisfactoria antes citada incluyen olefinas en cantidades contaminantes, generalmente del 1-3%. Está postulado que en la reacción de cloración se
25. producen dicloroparafinas que parecen reaccionar con el haluro de aluminio para formar complejos que son malos catalizadores para la alquilación del benceno con monocloroparafinas.

- Un objeto de la invención es un proceso para hacer
30. alquilato lineal con benceno y monocloro-n-parafina, usando



una carga contaminada con olefinas.

Un objeto particular de la invención es un proceso en el que la carga de n-parafina cruda es el producto de la fase vapor contactada con un material ceolítico tal como un tamiz molecular.

Otros objetos de la invención serán puestos de manifiesto en el curso de la descripción de la misma.

La Figura única que se acompaña es un diagrama en bloques de una realización del proceso de la invención.

10. Brevemente, en los procesos convencionales la n-parafina cruda es cargada en una zona de cloración donde se convierte en una mezcla de monocloro-n-parafina y n-parafina; por lo general se encuentran también presentes pequeñas cantidades de hidrocarburos cíclicos, algunos de los cuales son clorados. Se hace luego reaccionar la mezcla de cloroparafina con benceno, en presencia de un catalizador de haluro de aluminio, generalmente cloruro de aluminio; la mezcla de alquilato del alquilato incluye alquilato lineal, benceno, n-parafina y generalmente algún clorohidrocarburo sin reaccionar. La mezcla del alquilato es separada por destilación para recuperar una fracción n-parafina que es re-circulada a la zona de cloración. El benceno que no ha reaccionado es recuperado y re-circulado a la zona de alquilación. En el proceso de la invención, donde la carga de n-parafina incluye olefina en cantidad contaminante, la carga de n-parafina es introducida dentro de la zona de alquilación en vez de serlo en la zona de cloración. Se ha encontrado que las olefinas sufren alquilación y de ésto resulta una conversión esencialmente completa del clorohidrocarburo, siendo satisfactorio el ritmo de desactivación del catalizador.



La carga en el proceso de la invención es normalmente una mezcla de n-parafinas, aunque puede emplearse solo una n-parafina. La carga incluye olefina contaminante. La olefina contaminante puede encontrarse presente en forma natural, por ejemplo, cuando el tratamiento de hidrogenación no ha convertido toda la olefina en parafina. Comúnmente el contaminante olefínico resulta del cracking de la parafina durante la separación de la n-parafina de una mezcla de hidrocarburos. Este resulta particularmente evidente en la separación física usando materiales ceolíticos, y operando, al menos en alguna etapa, en la fase de vapor.

Se ha observado que, incluso un 1-3% de olefina produce un agudo efecto en el grado de conversión en la zona de alquilación y en la desactivación del catalizador.

En relación con la Figura que se acompaña y que forma parte de esta especificación se describe una particular realización de esta invención. Un destilado de queroseno virgen conteniendo n-parafinas con 10-18 átomos de carbono es introducido a través de la línea 10 en la zona 12 de separación de n-parafinas. En la zona 12 se extrae la parafina contenida mediante filtros moleculares de ceolita usando la operación de fase de vapor. Los demás hidrocarburos son retirados a través de la línea 14 y el producto n-parafina cruda se retira por la línea 16. La n-parafina cruda incluye cerca de un 2% de olefinas.

Las n-parafinas re-circuladas pasan a través del tubo 18 hasta la zona de cloración 20. El gas cloro ( $Cl_2$ ) se introduce en la zona 20 a través de la línea 22. La reacción de cloración produce cloruro de hidrógeno como subproducto, el cual es separado a través de la línea 24. La reac-



ción de cloración es efectuada en condiciones convencionales controladas para producir esencialmente solo monocloro-n-parafinas en mezcla con n-parafinas; algunos de los hidrocarburos cíclicos presentes son también clorados.

5. La mezcla de n-parafinas y clorohidrocarburos, generalmente 3-5 partes de n-parafina por cada parte de clorohidrocarburos, pasa a través de la línea 26 desde la zona 20 a la zona de alquilación 28. El benceno penetra en la zona de alquilación 28 a través de la línea 30. Como mínimo se carga la cantidad de benceno suficiente para que reaccione teóricamente con todos los clorohidrocarburos presentes para formar un alquilato lineal; generalmente se carga un gran exceso de benceno.

10. En esta zona, la reacción de alquilación se cataliza con un haluro de aluminio, preferentemente cloruro de aluminio. El cloruro de aluminio penetra a través de la línea 32 en la zona de alquilación 28, y el catalizador agotado es retirado periódicamente a través de la línea 34.

15. Se sobreentiende que en la zona 28 hay servicios para la retirada y separación del catalizador agotado del producto alquilato, tales como el lavado con cáustica y con agua.

20. La corriente de n-parafina cruda que sale de la zona 12 a través del tubo 16 se introduce en la zona de alquilación 28. Aquí se hace reaccionar también el contenido de olefinas e hidrocarburos aromáticos.

25. En la zona de alquilación 28 se produce una mezcla de alquilato lineal, n-parafinas, benceno que no ha reaccionado y, generalmente, algunos clorohidrocarburos que no han reaccionado. La mezcla de alquilato pasa desde la zona 28, a través de la línea 36, a la zona de destilación 38. En ésta es separado



- el benceno; el benceno no reaccionado es re-circulado a través de la línea 40 a la zona de alquilación 28. Se separan las n-parafinas; éstas son re-circuladas a través de la línea 18 a la zona de cloración 20. De la zona 28 se retira a través de la línea 42 un producto alquilato lineal crudo que se conduce, si fuera necesario, a una posterior destilación para separarlo en fracciones más estrechas de alquilato.

#### EJEMPLO

- Se efectuarón comparaciones mediante la cloración y alquilación standard en las que la carga de n-parafinas es clorada para formar una mezcla de una parte de monocloro-n-parafina y tres partes de n-parafina, aproximadamente. La mezcla de cloroparafina se hace reaccionar con benceno en presencia de un catalizador complejo de cloruro de aluminio a 65°C., con un tiempo de contacto de 1,5 horas. Las n-parafinas y el benceno que no han reaccionado son separados del alquilato lineal crudo por destilación. El grado de conversión de la cloroparafina se determina mediante el análisis de cloro "antes y después".
20.           A. n-parafinas con 10-15 átomos de carbono fueron separadas de queroseno virgen por abducción con urea. Estas n-parafinas dieron un 99% de conversión de cloroparafinas en el procedimiento standard.
25.           B. Las n-parafinas fueron separadas del queroseno virgen por separación con filtro molecular de ceolita implicando el contacto de la fase de vapor de las n-parafinas con la ceolita. Estas n-parafinas dieron el 89% de conversión en cloroparafinas en el procedimiento standard. La investigación indicó que la cantidad de contaminantes por olefinas en la n-parafina cruda era del orden del 2%.
- 30.



- C. Se realizó el proceso de la invención en una operación de tres ciclos usando una mezcla de cloroparafina obtenida por "abducción de urea a n-parafinas" como fuente de cloroparafina para el primer ciclo. Las n-parafinas crudas obtenidas como en B fueron añadidas a la carga de alquilación en cada ciclo.
- 5.

Ciclo 1: Carga para Alquilación:

- 185 gramos de mezcla de n-parafinas cloradas  
79 gramos de n-parafinas crudas  
10. 174 gramos de benceno  
18 gramos de catalizador re-circulado  
1,3 gramos de  $AlCl_3$   
El grado de conversión en el Ciclo 1 fué del 98,7%.

Ciclo 2: Carga para Alquilación:

15. 151 gramos de re-circulados parcialmente clorados de n-parafinas recuperadas del primer ciclo  
65 gramos de n-parafinas crudas  
143 gramos de benceno  
15 gramos de catalizador re-circulado del primer ciclo  
20. ciclo  
1,1 gramos de  $AlCl_3$   
El grado de conversión en el Ciclo 2 fué del 99,1% .

Ciclo 3: Carga para alquilación:

25. 145 gramos de re-circulados parcialmente clorados de n-parafinas recuperadas del segundo ciclo.  
62 gramos de n-parafinas crudas  
126 gramos de benceno  
10 gramos de catalizador re-circulado del segundo ciclo 1,0 de  $AlCl_3$ .  
30. El grado de conversión en el Ciclo 3 fué del 96,5%.



5. Se cree que esta conversión más baja es debida al empleo de cantidades relativamente menores de catalizador y a la desactivación del catalizador re-circulado. Sin embargo, incluso en este tercer Ciclo, la conversión es mucho mejor que la de n-parafinas crudas en "B".

N O T A

10. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALQUILATO LINEAL", según las características esenciales de las siguientes:

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

15. 1ª.- Procedimiento de preparación de alquilato lineal, en el que una n-parafina cruda, incluyendo olefinas contaminantes, es clorada para obtener una mezcla de monocloro-n-parafina y n-parafina; y dicha mezcla es puesta en reacción con benceno en presencia de un haluro de aluminio como catalizador para obtener una mezcla de alquilato compuesta por alquilato lineal y n-parafina; y en el que dicha mezcla alquilada  
20. es separada por destilación para obtener una fracción de n-parafina que es re-circulada a dicha zona de cloración, y caracterizada por la carga de dicha n-parafina cruda a dicha zona de alquilación.

25. 2ª.- Procedimiento de preparación de alquilato lineal, según reivindicación 1ª, en el que dicha n-parafina cruda ha sido obtenida por contacto de la fase de vapor con material ceolítico.

30. 3ª.- Procedimiento de preparación de alquilato lineal, según reivindicación 1ª, en el que dicha n-parafina cruda tiene de 10 a 18 átomos de carbono.



4ª.- Procedimiento de preparación de alquilato lineal, según reivindicación 1ª, en el que dicho haluro de aluminio es cloruro de aluminio.

5. 5ª.- Procedimiento de preparación de alquilato lineal, caracterizado porque comprende la carga de una corriente de n-parafina a una zona de cloración para obtener una mezcla de monocloro-n-parafina y n-parafina; la carga de dicha mezcla a una zona de alquilación juntamente con la corriente de n-parafina cruda incluyendo olefinas contaminantes, y benceno en cantidad no inferior a la necesaria para su reacción con dicha monocloro-n-parafina en presencia de un catalizador de un haluro de aluminio, para obtener un producto mezcla de alquilato lineal y n-parafina no reaccionada; la carga de dicha mezcla de alquilato en una destilación separadora para separar una corriente de n-parafina; y el paso de dicha corriente de n-parafina a dicha zona de cloración como corriente de n-parafina de carga.
- 10.
- 15.

- 6ª.- Procedimiento de preparación de alquilato lineal, según reivindicación 5ª, en el que dicho catalizador es cloruro de aluminio.
- 20.

7ª.- Procedimiento de preparación de alquilato lineal, según reivindicación 5ª, en el que dicha n-parafina cruda es el producto de una fase de vapor contactada con el material ceolítico.

25. 8ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALQUILATO LINEAL.

Según queda sustancialmente descrito en la presente

.../...



18 OCT.

memoria, que consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara y dibujos.

Madrid, 18 de Octubre de 1966

CONTINENTAL OIL COMPANY

P. P.

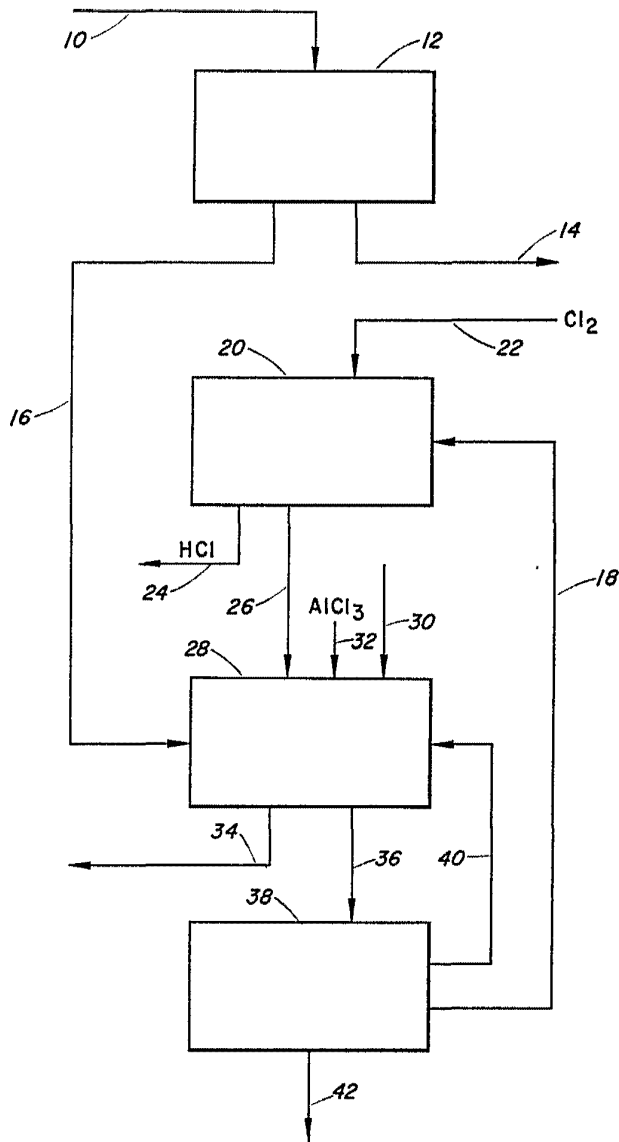
FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P. P.

Firmado: M.<sup>a</sup> Dolores Jorquera



18 00



Escala variable

Madrid, 18 OCT. 1966  
CONTINENTAL OIL COMPANY  
P. P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P P