

346405

Case 953-PI

Memoria descriptiva



21 DEZ 1967

para solicitar Patente de Introducción en España por 10 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PRODUCTO
DETERGENTE"(Clase Internacional C11d).

18.12.1967

**POOR
QUALITY**



La presente invención se refiere a un procedimiento para producir detergentes tensoactivos, que contienen un radical alcohilarilo hidrófugo que está sujeto a ataque bacteriano durante el tratamiento de aguas de alcantarillado. Más específicamente, la invención se refiere a productos tensoactivos y al procedimiento para producirlos, consistiendo dichos productos en compuestos aromáticos sustituidos con alcohol de cadena sustancialmente rectilínea, formados separando de ciertas fracciones de nafta de petróleo una parafina de cadena rectilínea en la que el número de átomos de carbono de la parafina corresponde al número de átomos de carbono del grupo alcohol del compuesto alcohilaromático deseado; deshidrogenando la parafina recuperada, para formar la monoolefina correspondiente, o halogenando la parafina para formar el análogo monohalogenado correspondiente; condensando el haluro de alcohol u olefina de cadena rectilínea con un compuesto aromático, para formar un compuesto alcohilarílico intermedio; y convirtiendo después el alcoholato en dicho tensoactivo, por un procedimiento por el que se introduce un radical hidrófilo en el alcoholato, por ejemplo por sulfonación. El producto resultante, que contiene grupos tanto hidrófugo como hidrófilo, es un producto detergente sujeto a ataque y degradación bacterianos, en un procedimiento subsiguiente de tratamiento de aguas de alcantarillado, después de haber sido usado el detergente en una operación de lavado de ropa u otro tipo de limpieza, y descargado en tales instalaciones de tratamiento de aguas de alcantarillado.

Uno de los principales problemas que prevalecen



en los centros de población, en todo el mundo, es la eli-
 minación de las aguas de alcantarillado y la desactiva-
 ción de los detergentes disueltos en el agua de alcanta-
 rillado, incluso en pequeñas cantidades. Tal problema de
 5 eliminación es especialmente enfadoso en el caso de los
 detergentes que tienen una estructura alcoholarílica como
 porción nuclear de la molécula del detergente. Estos de-
 tergentes producen espumas estables en aguas duras o blan-
 das, en cantidades tan grandes que la espuma obtura las
 10 instalaciones de tratamiento de aguas de alcantarillado,
 y a menudo aparecen en tales instalaciones en concentra-
 ción suficiente para destruir las bacterias necesarias
 para que haya la acción biológica suficiente para un tra-
 tamiento adecuado de las aguas de alcantarillado. De es-
 15 te tipo de detergentes, uno de los principales culpables
 son los alcoholarilsulfonatos, los cuales, a diferencia
 de los jabones de ácido graso, no precipitan cuando son
 mezclados con agua dura que contiene iones de calcio o
 magnesio en solución, y dado que estos compuestos sólo
 20 son parcialmente biodegradables, el detergente se mantie-
 ne en solución y es arrastrado a través de la instalación
 de tratamiento de aguas de alcantarillado en forma sus-
 tancialmente sin cambiar, o aún activa. Por tener tenden-
 cia permanente a formar espuma, especialmente cuando son
 25 mezclados con dispositivos de aireación y agitadores,
 desde la instalación de digestión de aguas de alcantari-
 llado se descargan grandes cantidades de espuma a los
 ríos y corrientes, donde la presencia continuada del de-
 tergente es señalada por grandes ondas de espuma sobre la
 30 superficie de estas corrientes. Otros de los culpables de

18.12.1967

- 3 - 346405



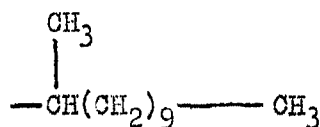
este tipo de detergente son los polialcohilfenoles polio-
xialcohilados, y las aminos alcohilfenilpolioxialcohila-
das. Estos mismos detergentes sintéticos interfieren tam-
bién con el procedimiento anaeróbico de degradación de
5 otros materiales, tal como grasas, y por tanto aumentan
más aún la contaminación causada por el hecho de que los
efluentes de la instalación de aguas de alcantarillado
contienen tales detergentes. Estas soluciones diluídas
de detergentes entran a menudo en corrientes subterráneas
10 de agua, que alimentan a estratos subterráneos de agua
de los cuales toman su suministro de agua muchas ciudades,
y los detergentes alcohilarílicos se abren paso hasta los
suministros de agua tomados de grifos de agua en hogares,
fábricas, hospitales y escuelas. Ocasionalmente, estos
15 detergentes llegan al agua del grifo en cantidades sufi-
cientes para formar espuma en el agua potable según sale
del grifo.

Aunque los efluentes de las instalaciones de
agua de alcantarillado de las ciudades puedan ser trans-
20 parentes, y parecer que no están contaminados, muchas to-
neladas de detergentes sintéticos que han resistido al
tratamiento de aguas de alcantarillado, y que han sobre-
vivido a la acción bacteriana normalmente presente en las
corrientes superficiales, provocan la formación de grandes
25 masas de espuma en el fondo de vertederos y presas, en
las corrientes de agua que se alimentan de efluentes de
instalaciones de agua de alcantarillado de ciudades cuya
población utiliza grandes cantidades de detergentes sinté-
ticos. Durante 1959 se vendieron en los EE.UU. 680.000
30 ton de agentes tensoactivos (tomando como base el produc-

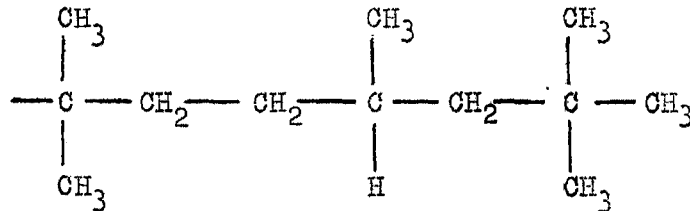


to sin elaborar, excluyendo las sales inorgánicas añadidas a los detergentes comerciales. De esta cantidad de detergentes sintéticos que entró en las instalaciones de tratamiento de agua de alcantarillado en todos los EE.UU., se estima que 240.000 ton eran del tipo de alcoholbencenosulfonato sódico sintético, incompletamente degradable por acción bacteriana (duro).

Un suministro adecuado de agua pura, igual que de aire limpio, es especial para el crecimiento y desarrollo de las ciudades, y para la conservación de las normas de salud humana. Se ha hallado ahora que los detergentes alcoholarílicos tales como los derivados de sulfonato sódico de estos hidrocarburos, fenoles y aminas alcoholarílicos, son más fácilmente degradables por las bacterias del alcantarillado si el sustituyente alcoholílico de cadena larga del núcleo fenílico tiene una configuración sencilla de cadena rectilínea, que si tiene una estructura de cadena ramificada más compleja. Como ejemplo, los compuestos detergentes que contienen un grupo hidrófugo alcoholarílico en el que la parte alcoholílica de la cadena tiene una estructura tal como la siguiente:



son más fáciles de digerir por vía bacteriana que los detergentes de la misma composición química, pero en los que el radical alcoholilo es una estructura isómera de cadena más ramificada, tal como:



Así, los detergentes alcohilarílicos en los que la porción alcohólica de la molécula tiene una estructura de cadena relativamente rectilínea, tal como el grupo alcohilo ilustrado en la primera de las dos estructuras anteriores, producen detergentes biológicamente blandos, que experimentan degradación bacteriana en el tratamiento de aguas de alcantarillado, y no aparecen como detergentes activos en los efluentes de tales instalaciones de tratamiento de aguas de alcantarillado.

Un objeto de la invención es producir un detergente que contiene un grupo alcohilarilo, en el que la cadena secundaria alcohólica unida al núcleo aromático tiene una estructura de cadena relativamente rectilínea, capaz de experimentar degradación biológica durante el tratamiento de aguas de alcantarillado que contienen tales detergentes. Otro objeto de la invención es proporcionar un agente de alcoholación que cuando es condensado con un compuesto aromático que puede ser alcoholado produzca un alcoholato que tenga una estructura adecuada para la producción de detergentes biológicamente blandos, sin sacrificio del rendimiento de producto, eficacia del producto detergente final, ni de su solubilidad en agua. Aún otro objeto de la invención es convertir una parafina de cadena relativamente rectilínea en un agente de acción



olefínica y cadena relativamente rectilínea.

5 En una de sus realizaciones, la invención se refiere a un procedimiento para producir un producto de-
tergente biológicamente blando, que comprende un compuesto
alcohilarílico en el que el núcleo arílico es monocíclico
y el radical alcohilo del núcleo arílico contiene de 9
a aproximadamente 15 átomos de carbono, el cual procedi-
10 miento comprende separar de una mezcla hidrocarbonada una
parafina de cadena rectilínea que tiene de 9 a aproxima-
damente 15 átomos de carbono; convertir dicha parafina
de cadena rectilínea, así separada de la mezcla hidrocar-
bonada, en un derivado de acción olefínica y estructura
de cadena rectilínea, por deshidrogenación en contacto
con un catalizador de deshidrogenación elegido del grupo
15 que consta de óxidos de cromo, molibdeno y wolframio, y
los metales, óxidos y sulfuros de níquel, cobalto, platino,
y paladio, depositados sobre un soporte inerte exento de
iones ácidos, a una temperatura de aproximadamente 400
a aproximadamente 600°C, a presión de aproximadamente la
20 atmosférica a aproximadamente 6,8 atm manom., y con velo-
cidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1,0
a aproximadamente 5,0; alcohilar con dicho derivado de
acción olefínica un compuesto aromático elegido del grupo
que consta de benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, me-
25 tiletilbenceno, fenol y mono-nitrobenceno, para formar el
monoalcoholato de dicho compuesto aromático; y convertir
dicho monoalcoholato en un producto detergente biológica-
mente blando, elegido del grupo que consta de un sulfona-
to, una alcarilamina polioxialcoholada, y un fenol oxial-
30coholado.

18.12.1967

- 7 -

346405



210

En otra de sus realizaciones, la invención se refiere a un procedimiento para producir un producto detergente biológicamente blando, que comprende un compuesto alcohilarílico en el que el núcleo arílico es monocíclico y el radical alcohilo del núcleo arílico contiene de 9 a

5 aproximadamente 15 átomos de carbono, el cual procedimiento comprende separar de una mezcla hidrocarbonada una parafina de cadena rectilínea que tiene de 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono; convertir dicha parafina de

10 cadena rectilínea, así separada de la mezcla hidrocarbonada, en un derivado de acción olefínica y estructura de cadena rectilínea, por monohalogenación de la misma con un halógeno elegido del grupo que consta de cloro y bromo, en presencia de radiación ultravioleta, a de aproximadamente 10

15 a aproximadamente 50°C; alcohilar con dicho derivado de acción olefínica un compuesto aromático elegido del grupo que consta de benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, metil etilbenceno, dietilbenceno, fenol y mononitrobenceno, para formar el monoalcoholato de dicho compuesto aromático y

20 convertir dicho monoalcoholato en un producto detergente biológicamente blando, elegido del grupo que consta de un sulfonato, una alcarilamina polioxialcoholada, y un fenol oxialcoholado.

El compuesto alcohilarílico intermedio es un

25 compuesto intermedio precursor, necesariamente importante, del producto tensoactivo final, ya que es la estructura del compuesto intermedio lo que determina las propiedades del producto tensoactivo preparado a partir de él, incluyendo su biodegradabilidad. Así, el compuesto intermedio alcoholado, si es un hidrocarburo alcohilarílico,

30 puede ser sulfonado y luego neutralizado con una



base alcalina adecuada, tal como hidróxido sódico, formando un tipo de detergente de alcoholarilsulfonato (aniónico), que es usado muy ampliamente para fines domésticos, comerciales e industriales. El compuesto intermedio alcoholado, si es un hidrocarburo alcoholarílico, también es susceptible de ser convertido en un tipo de detergente no iónico, por nitración del alcoholato para formar un compuesto intermedio mononitrado en el núcleo, el cual, por reducción, produce la alcoholarilamina correspondiente. Luego se hace reaccionar el radical amino con un óxido de alcoholeno, o alcoholépiclorhidrina, para formar una alcoholarilamina polioxialcoholada (que contiene de 4 a aproximadamente 30 unidades oxialcoholénicas), que es un detergente eficaz. Otra amplia clase de detergentes basados en la porción alcoholarílica de la molécula son los derivados de fenol oxialcoholado, donde la base de alcoholifenol es preparada por alcoholación del núcleo de fenol). Aún se conocen en la técnica otros productos que tienen base alcoholarílica, aunque los alcoholarilsulfonatos proporcionan la fuente única más grande de contaminación de las corrientes, y por tanto constituyen la clase única más grande de productos tensioactivos que pueden ser sintetizados a partir de los agentes de alcoholación de acción olefínica, de cadena rectilínea, de la invención. El término "arilo", tal como aquí se emplea, se refiere a un núcleo aromático monocíclico que puede ser un hidrocarburo o puede contener diversos radicales como sustituyentes en el núcleo, tales como hidroxilo, amino, etc.

5
10
15
20
25
30

La fuente de agente de alcoholación para pro-

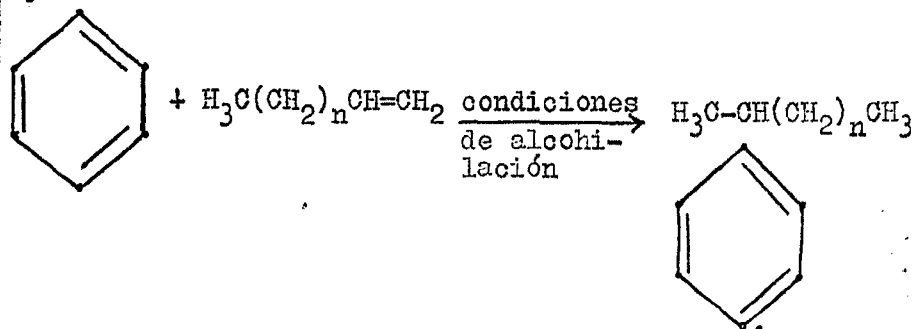
346405

18.12.1967



porcionar el grupo alcoholo de cadena rectilínea en el núcleo aromático del compuesto intermedio alcoholado, es la variable más importante del procedimiento para sintetizar el compuesto intermedio alcoholado de cadena relativamente rectilínea, a partir del cual se prepara el producto tensoactivo biodegradable. Para producir un compuesto alcoholarílico intermedio, cuyo grupo alcoholo sea un radical alifático de cadena larga que contenga de 9 a 15 átomos de carbono, teniendo una estructura de cadena relativamente rectilínea, el agente de alcoholación condensado con el receptor aromático (hidrocarburo aromático, fenol, etc.) ha de tener una estructura de cadena relativamente rectilínea, dado que, en el mejor de los casos, la cadena alcoholica que se une al núcleo aromático tendrá estructura secundaria aunque se utilice una 1-olefina normal como agente de alcoholación en la reacción de condensación con el reaccionante aromático. La estructura del alcoholato secundario resultante corresponde al mecanismo teórico previsible de transferencia alcoholica, que estipula que la cadena alcoholica que entra se une al núcleo aromático por el átomo de carbono de la cadena monoclefínica que tiene el menor número de átomos de hidrógeno; por tanto, aunque se utilice una 1-olefina como agente de alcoholación, la mayor proporción del compuesto intermedio alcoholado es el isómero correspondiente a un alcano aril-sustituído en el que el grupo arilo está unido a un átomo interior de la cadena alcoholica, como sigue:

346405



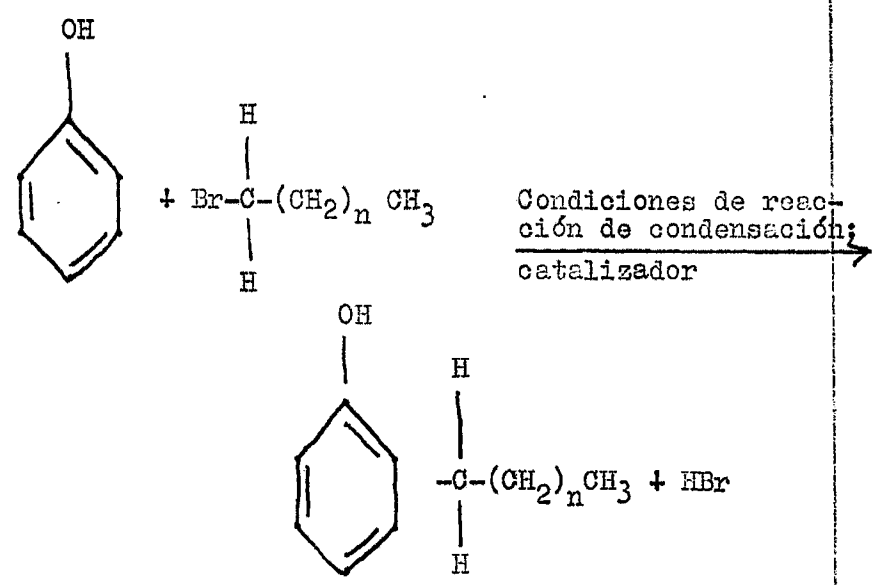
5 El grado de ramificación de la cadena alcohólica del compuesto intermedio alcoholado resultante dependerá del grado de ramificación de la cadena de la olefina utilizada como agente de alcoholación en la reacción anterior, y por tanto las 1-olefinas normales, o cualquier otro isómero de posición del doble enlace, de cadena rectilínea, producirá un alcano secundario fenil-sustituído en el que ambas cadenas alcohólicas unidas al átomo de carbono secundario del alcoholato resultante son grupos de cadena
10 rectilínea.

Por condensación de un haluro de alcoholo primario (que contiene un solo sustituyente halógeno en el átomo de carbono terminal, y es producido como producto secundario de halogenación de n-parafinas) con el reaccionante
15 aromático, en presencia de un catalizador tipo Friedel-Crafts, tal como cloruro de aluminio o bromuro de aluminio anhidros, se forma un alcoholato en el que el núcleo arílico está sustituido en el átomo de carbono número uno de la cadena alcohólica. Así, por halogenación
20 (por ejemplo mediante cloración o bromación) de un hidro-

18.12.1967



5 carburo parafínico normal, o por bromhidración de una
1-olefina normal en presencia de peróxidos, se forma un
haluro de alcoholo en el que al menos una porción del
producto corresponde a un haluro de alcoholo en el que
10 el sustituyente halógeno aparece sobre el átomo de carbono número uno (por ejemplo, un 1-cloroalcano o 1-bromoalcano). Cuando tal haluro de alcoholo es utilizado en una reacción de condensación (es decir, alcoholación) con un reaccionante aromático que contiene en el núcleo un átomo de hidrógeno reemplazable (por ejemplo benceno, tolueno, etc.), se forma como producto intermedio un alcano 1-aryl-sustituído, según se representa en el siguiente mecanismo típico de reacción, para fenol como receptor aromático del alcoholo:



Alcano primario
1-aryl-sustituído



Sin embargo, se ha de recalcar que la biodegradabilidad del producto tensoactivo final de la invención no depende de que sea exclusivamente rectilínea la estructura de la cadena de la porción alcohólica de la molécula, y los productos formados por condensación de otros isómeros normales de la posición del doble enlace, en lo que el doble enlace esté en un átomo de carbono intermedio de la cadena (es decir, en un átomo de carbono que no es uno de los átomos de carbono terminales), tal como un 5-alkeno normal, también producen productos tensoactivos biodegradables. Los haluros de alcohol formado por halogenación de una parafina normal que contiene de 9 a 15 átomos de carbono (que, según aquí se define, es un agente de alcoholación de acción olefínica) son generalmente una mezcla de haluros de alcohol secundarios, y los alcoholatos formados por condensación de la mezcla con el reaccionante aromático son también alcanos aril-sustituídos secundarios que contienen dos radicales alcohol de cadena rectilínea en el átomo de carbono tri-sustituído resultante, de la cadena alcohólica conectada al núcleo arílico. Estos radicales de cadena rectilínea también son biodegradables cuando el alcoholato es convertido en detergente, y los productos detergentes formados con ellos también están dentro del ámbito de la invención.

Se ha hallado ahora que una de las fuentes preferidas de olefinas normales, que producirán por alcoholación unos alcoholados en los que la porción alcohólica de la molécula tiene el máximo grado de linealidad y una longitud de cadena de 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono, son las parafinas normales presentes en una fracción

346405



21

de queroseno del petróleo, deshidrogenadas bajo condiciones controladas, para conservar el carácter lineal del producto olefínico, o halogenadas para formar un haluro de alcohol secundario que contiene dos fragmentos alcohólicos de cadena rectilínea unidos al átomo de carbono que lleva el sustituyente halógeno. La deshidrogenación de las parafinas normales se ha de efectuar bajo unas condiciones de reacción y en presencia de ciertos catalizadores tales que hagan mínima la isomerización de las 1-olefinas normales o de cadena rectilínea producidas por deshidrogenación de las parafinas, y que producen alcoholatos en los que el grupo alcohol tiene la máxima linealidad.

Desde luego, se puede utilizar cualquier fuente de parafinas normales para suministrar el material de alimentación para la operación de separación del presente procedimiento, incluyendo una fracción de nafta, que hierva en el intervalo apropiado, de un destilado de petróleo de primera destilación, o de los productos de la reacción Fischer-Tropsch, en la cual fracción están incluidos los hidrocarburos parafínicos del intervalo C_9-C_{15} , formados por condensación reductora de monóxido de carbono, los productos hidrogenados de polimerización etilénica, en lo que se incluyen las parafinas que tienen de 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y los ácidos grasos hidrogenados que por reducción total producen hidrocarburos parafínicos que tienen configuración de cadena rectilínea. También se toman aquí en consideración, como fuente de material de alimentación parafínico al presente procedimiento, otras fuentes de hidrocarburos



parafínicos de cualquier origen. La fuente más fácilmente disponible y generalmente preferida de parafinas normales en el intervalo C_9 a C_{15} es una fracción de nafta que hierva, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C, de queroseno, y más preferiblemente la fracción de deceno a dodeceno de la misma, que hierve de aproximadamente 170°C a aproximadamente 225°C. Sin embargo la mayoría de las fuentes de materia prima de parafinas de cadena rectilínea son mezclas que contienen una proporción significativa de isómeros de cadena ramificada, en mezcla con las parafinas normales deseadas.

Estos isómeros, son casi convertidos junto con las parafinas normales en sus análogos de acción olefínica, no producen excesivamente los deseados alcoholatos que llevan en el núcleo un sustituyente alcohólico de cadena rectilínea o un grupo alcohólico de cadena ramificada que contiene dos ramas, cada una de ellas de estructura de cadena rectilínea. En consecuencia, para producir productos alcoholados que contengan grupos alcohol del máximo carácter lineal y propiedades más ventajosas, en lo que se refiere a la biodegradabilidad, la fracción parafínica de la que se prepara el agente de alcoholación de acción olefínica ha de ser sometida a un método adecuado de separación, que aisle a los componentes normales deseados de la mezcla de isómeros y homólogos parafínicos.

La separación y recuperación de parafinas normales de mezclas hidrocarbonadas que contienen componentes C_9 a C_{15} , que tienen gran número de configuraciones isómeras, han de ser capaces de diferenciar selectivamente



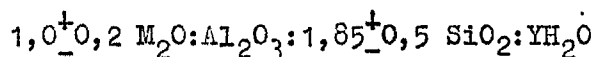
a los isómeros normales, no sólo de las isoparafinas de
cadena ramificada, sino también de las cicloparafinas.
Los agentes de separación que tienen la capacidad de se-
gregar compuestos sobre la base de su estructura o con-
figuración molecular son denominados "tamices molecula-
res", y ciertos tamices moleculares tienen la selectivi-
dad suficiente para proporcionar corrientes de producto
de pureza mayor del 99% de parafinas normales. Uno de los
tamices moleculares preferidos de este tipo se caracteri-
za, por su composición química, como aluminosilicato
metálico deshidratado que tiene estructura zeolítica en
los cristales de aluminosilicato, y que contiene poros
de aproximadamente 5 unidades angstrom de diámetro de la
sección recta, que tiene el tamaño suficiente para per-
mitir la entrada de los componentes alifáticos normales
que tienen 4 o más átomos de carbono, pero no tienen el
tamaño suficiente para permitir la entrada de compues-
tos de cadena ramificada o cíclicos, El constituyente
metálico de estas composiciones zeolíticas se elige de
entre los metales alcalinotérreos, preferiblemente cal-
cio o magnesio, que no solo son los más eficaces, sino
también los menos caros de los diversos derivados de
metal alcalinotérreo. Estos sorbentes del tipo de tamiz
molecular se preparan por interacción de sílice, alúmina
y base alcalina y agua, para formar un aluminosilicato
metálico alcalino hidratado, zeolítico, que precipita
de su solución acuosa en forma de masa de cristales fina-
mente divididos; el derivado de metal alcalino recupera-
do en forma de zeolita hidratada es sometido luego a in-
tercambio de iones con una sal de metal alcalinotérreo,



y luego es deshidratado por calcinación, formando los
deseados tamices moleculares 5A, que contienen poros cu-
yos diámetros de la sección recta son de aproximadamen-
te 5 unidades angstrom. La sal de metal alcalino pre-
5 preliminar se prepara combinando agua, silicato sódico
(en forma de "vidrio soluble"), o un sol de sílice, o un
éster alcohólico de ácido silícico, tal como ortosilicato
de etilo, una fuente de alúmina o hidróxido de aluminio,
tal como un aluminato de metal alcalino, e hidróxido
10 sódico, en proporciones suficientes para proporcionar
las siguientes relaciones de reaccionantes, expresadas
como óxidos:

	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$:	1,0 - 3,0
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:	0,5 - 1,3
15	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$:	35 - 200

y calentando la mezcla acuosa a una temperatura de apro-
ximadamente 40°C a aproximadamente 120°C, durante un perio-
do de hasta aproximadamente 40 horas, o hasta que se com-
pleta la formación de cristales, dependiendo de la tem-
peratura de la reacción. Los cristales que precipitan
20 son la forma sódica del aluminosilicato metálico, y tie-
nen la siguiente composición empírica:



donde M es sodio (si en la preparación preliminar están
25 implicados derivados sódicos), aunque también puede estar

346405



implicado en la preparación cualquier otro de los metales alcalinos, e Y tiene un valor de hasta aproximadamente 6. Los derivados intercambiadores de metales cálcicos o de otro metal alcalinotérreo (que tienen diámetros de poro de aproximadamente 5 unidades angstrom, que son los requeridos en el presente procedimiento), se obtienen sumergiendo el derivado inicial de metal alcalino en una solución acuosa de una sal de metal alcalinotérreo, tal como una solución de cloruro cálcico. En el intercambio de iones resultante, al menos una porción de los iones de metal alcalino del derivado metálico inicial es reemplazada, mediante intercambio de iones, por iones alcalinotérreos presentes en la solución acuosa. Los cristales hidratados resultantes, de derivado de aluminosilicato de metal alcalinotérreo, así formados, son después secados y calcinados a temperaturas de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C, para deshidratar el agua de cristalización del silicato, y desarrollar así poros que tienen diámetros de aproximadamente 5 unidades angstrom, forma en la cual el producto está en su forma activa como tamiz molecular, para separar parafinas normales de sus isómeros de cadena ramificada y cíclicos.

Otra clase de agentes de separación que son selectivos para los compuestos normales, incluyendo olefinas si están presentes en la mezcla hidrocarbonada, es la urea, que separa a estos componentes por formación de un aducto o clatrato de la urea con el compuesto de cadena rectilínea. Así, se mezclan cristales de urea, o una solución acuosa de urea, con la mezcla de hidrocarburos



parafínicos u olefínicos, a temperatura de aproximadamente
-10°C a aproximadamente 35°C, formándose inmediatamente
el aducto cristalino (o clatrato) al mezclar la urea
con la fracción hidrocarbonada de la que se han de separar los componentes normales. Los cristales son filtrados
5 del líquido restante, y luego son descompuestos por separado, por aumento de la temperatura de los cristales separados, o por desplazamiento del hidrocarburo normal unido a la urea, en forma de clatrato, con un compuesto
10 que sea sorbido preferentemente, tal como un alcohol, incluyendo metanol, etanol, propanol normal, etc, un aldehído tal como propionaldehído, acetaldehído, etc, u otro compuesto alifático que contenga un radical polar.

El hidrocarburo de cadena rectilínea presente
15 en la mezcla de isómeros hidrocarbonados puede ser separado también de los componentes cíclicos e isoparafínicos presentes en la mezcla hidrocarbonada, poniendo en contacto la mezcla con tiourea, que forma selectivamente aductos con los componentes de cadena ramificada y cíclicos, dejando a los hidrocarburos normales presentes
20 en la mezcla como corriente refinada, que puede ser retirada del resultante clatrato de tiourea. Los métodos de separación en que se utilizan los anteriores agentes de separación son bien conocidos en la técnica anterior, y se puede hacer mayor referencia a ella para apreciar detalles específicos de la técnica del procedimiento.

Según el presente procedimiento de combinación,
el hidrocarburo alifático de cadena rectilínea separado
de la mezcla de isómeros hidrocarbonados, que hierven en
30 el intervalo del queroseno, por uno de los métodos de se-



paración antes descritos, es convertido en un agente de alquilación de acción olefínica, tal como una olefina propiamente dicha, por deshidrogenación de las parafinas normales o conversión de la parafina en haluro de alcohol de acción olefínica, mediante monocloración o monobromación. En una reacción de condensación con el reactivo aromático, el haluro de n-alcoholo formado por monohalogenación de las n-parafinas previamente recuperadas, en presencia de un catalizador de haluro metálico del tipo Friedel-Crafts, actúa de igual forma que la olefina correspondiente, formando el alquilato aromático. El agente de alquilación de acción olefínica (en forma de haluro de alcoholo) puede ser proporcionado también por hidrohalegenación de las olefinas formadas por deshidrogenación del sorbato de parafinas normales recuperado del tamiz molecular usado como agente de separación. Así, con el término "reaccionante de acción olefínica", tal como aquí se usa, se pretende aludir a la propia olefina formada por deshidrogenación de la n-parafina, o al haluro de alcoholo formado por halogenación de la n-parafina o por hidrohalegenación del producto olefínico intermedio.

La conversión de las parafinas de cadena rectilínea recuperadas por el anterior método de separación, a partir de la mezcla de hidrocarburos alifáticos y/o cíclicos, en sus análogos monocolefínicos, se efectúa a temperaturas de aproximadamente 400°C a aproximadamente 600°C, en presencia de un catalizador que promueva la deshidrogenación de las parafinas a monocolefinas, sin isomerización de las parafinas normales, ni de las monocole



finas resultantes, a sus análogos de cadena ramificada, conservando así el carácter de cadena rectilínea de la molécula, de manera que el producto olefínico tenga también estructura de cadena rectilínea. Son agentes catalíticos adecuados, que hacen mínima la isomerización del material de alimentación parafínico y/o del producto olefínico, los óxidos neutros de los elementos del grupo VI, y los metales, sulfuros y/u óxidos de los metales del grupo VIII de la tabla periódica, preferiblemente los óxidos de cromo, molibdeno y wolframio, y los metales, óxidos y sulfuros de níquel, cobalto, platino y paladio, depositados sobre un soporte inerte, especialmente un soporte exento de iones ácidos, y más preferiblemente alúmina, conteniendo el compuesto de 0,5% hasta aproximadamente 20% en peso del óxido de metal del grupo VI, y más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% en peso del óxido, y de 0,05 a 10% del metal, óxido o sulfuro del elemento del grupo VIII. Particularmente, las composiciones catalíticas preferidas son los compuestos de alúmina y sulfuro o tiomolibdato de níquel o cobalto, que contienen de 5 a aproximadamente 12% en peso del derivado de metal del grupo VIII. Los anteriores catalizadores compuestos de este tipo pueden contener de 0,1 a aproximadamente 10% en peso de un óxido de metal alcalino, tal como óxido de potasio o litio, para mantener al catalizador sobre una base no ácida.

La reacción de deshidrogenación se efectúa preferiblemente con periodos de contacto relativamente cortos entre el catalizador y parafinas usadas como material de alimentación, y a una presión comprendida entre la

18.12.1967

346405



21

atmosférica y un máximo de aproximadamente 6,8 atm manom. Así, el caudal de material de alimentación a través del lecho de catalizador se debe mantener en un valor correspondiente a una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0 o más volúmenes de líquido por volumen de catalizador por hora. En el procedimiento preferido, la reacción se efectúa preferiblemente en presencia de hidrógeno, para reducir la deposición de carbono sobre el catalizador durante la reacción, aunque la conversión no depende de la presencia de hidrógeno en la zona de reacción. En general, de 0,5 a 5 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo proporcionan las relaciones entre hidrógeno e hidrocarburo adecuadas para la conversión. La conversión de la parafina normal usada como material de alimentación, en la monoolefina análoga correspondiente, no se completa necesariamente en un solo paso del material de carga a través del lecho catalítico; para aumentar la concentración de monoolefina en el producto de deshidrogenación, se prefiere usualmente separar las monoolefinas de las parafinas normales no convertidas, y recircular estas últimas a la zona de deshidrogenación. Además, una porción del producto comprende usualmente cicloolefinas, que pueden ser separadas de las olefinas alifáticas por extracción con disolventes, disolviéndose selectivamente las cicloolefinas, respecto a sus análogos alifáticos, en disolventes tales como dipropionitrilos, los glicoles, fenoles, y otros líquidos orgánicos polares selectivamente solubles con hidrocarburos de menor relación entre hidrógeno y carbono. La separación del producto monoolefi-

346405



5 nico y las parafinas no convertidas se puede efectuar
generalmente pasando el producto de la reacción de deshi-
drogenación (tras eliminar las diolefinas y cicloolefinas,
como se ha mencionado antes), en fase líquida, a través
de un lecho de un adsorbente adecuado que retenga selecti-
vamente a las olefinas normales presentes en el produc-
to de la reacción de deshidrogenación, sobre la super-
ficie del adsorbente, sin adsorber a las parafinas nor-
males. Entre los adsorbentes adecuados de este tipo se
10 incluyen el gel de sílice activado en forma de partícu-
las, carbón orgánico activado (tal como carbón de cá-
s- cara de nuez de coco), alúmina activada (tal como bauxi-
ta calcinada), y otros.

15 Se observa que no todos los catalizadores cono-
cidos generalmente por su capacidad de deshidrogenación
son necesariamente eficaces por igual para producir la
monolefina normal deseada, por contacto de la parafina
normal con el catalizador, bajo condiciones de deshidro-
genación. Así, los catalizadores de deshidrogenación
20 que contienen en la composición catalítica un componente
ácido, tal como un soporte de catalizador que contenga
cloruro u otro halógeno combinado, aunque efectúan la
deseada deshidrogenación, también provocan la isomeriza-
ción de las parafinas normales a diversas olefinas de
25 cadena ramificada, que por subsiguiente alcoholación
y conversión del alcoholato resultante en productos de-
tergentes, producen materiales que tienen una cadena al-
cohólica de estructura de cadena ramificada, que poseen
la resistencia a la biodegradación antes mencionada. Por
30 tanto, las composiciones catalíticas neutras y básicas

18.12.1967

346405



21D

antes mencionadas, particularmente los compuestos preferidos de alúmina-óxido de cromo y alúmina-óxido de molibdeno, antes mencionados, son especialmente deseables para efectuar la deshidrogenación de parafinas normales.

5

Después de la deshidrogenación de las parafinas normales, o su conversión en alcanos monohalógeno-sustituídos, y de la recuperación de estos agentes de alcoholación de acción olefínica, de la mezcla de isómeros

10

del producto de la reacción de deshidrogenación, la n-olefina o monohaloalcano es utilizada como agente de alcoholación del reaccionante aromático que constituye el grupo hidrófugo de la estructura de los presentes tensoactivos, elegido del grupo que consta de benceno, tolueno,

15

xileno, etilbenceno, metiletilbenceno, dietilbenceno, fenol y mononitrobenceno, produciendo un monoalcoholato que es el compuesto intermedio esencial del producto tensoactivo de la invención. La reacción de alcoholación se efectúa en presencia de un catalizador adecuado,

20

capaz de promover la reacción de condensación, generalmente un material inorgánico caracterizado como compuesto de acción ácida, que cataliza la reacción de transferencia de alcohol implicada en el procedimiento. Entre los compuestos inorgánicos de acción ácida que tienen actividad de alcoholación se incluyen ciertos ácidos minerales tales como el ácido sulfúrico que contiene no más de aproximadamente 15% en peso de agua, y preferiblemente menos de aproximadamente 8% en peso de agua, incluyendo catalizadores de ácido sulfúrico usados,

25

recuperados de la alcoholación de isoparafinas con monoo-

30

recuperados de la alcoholación de isoparafinas con monoo-

346405



2180

5 lefinas, ácido fluorhídrico de al menos 83% de concentración y que contenga menos de aproximadamente 10% en peso de agua, fluoruro de hidrógeno anhidro licuado, cloruro de aluminio o bromuro de aluminio anhidros, trifluoruro de boro (utilizado preferiblemente en mezcla con ácido fluorhídrico concentrado), y otros catalizadores de acción ácida, particularmente de la clase Friedel-Crafts de haluros metálicos cuando el agente de alcoholación de acción olefínica es un haluro de alcoholo.

10 El catalizador particularmente preferido para la presente reacción de alcoholación es fluoruro de hidrógeno que contiene al menos 83%, y más preferiblemente al menos 95%, de fluoruro de hidrógeno. También es un catalizador preferido el ácido sulfúrico de al menos 85% de concentración, hasta 100%.

15 En el procedimiento de condensar el material aromático de partida con la mono-n-olefina, el fluoruro de hidrógeno, por ejemplo, en fase líquida, y el compuesto aromático solo, o en mezcla con el agente de alcoholación, son cargados en un autoclave a presión con agitación, seguido por adición del agente de alcoholación, por separado a la mezcla de reaccionante aromático y catalizador, manteniéndose después la mezcla, a medida que continúa la agitación, a una temperatura de aproximadamente 20
20 -20°C a aproximadamente 30°C hasta que se completa la alcoholación. Para hacer máxima la producción del monoalcoholato deseado, a partir del agente de alcoholación cargado en el procedimiento, generalmente se prefiere que la relación molar entre compuesto aromático y agente de alcoholación sea mayor que 1 : 1, y más preferiblemente
25
30

18.12.1967

346405



te que esté comprendida entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 15:1 moles por mol. El efluente de la reacción es una mezcla que es sometida a separación, para recuperar del catalizador usado la porción orgánica, destilándose luego la mezcla orgánica, para recuperar el exceso de reaccionante aromático, del residuo de producto alcoholaromático que permanece en el aparato de destilación como residuo de mayor punto de ebullición. En la mayoría de los casos, cuando la proporción molar entre reaccionante aromático y monoclefina cargada en el procedimiento excede de 1:1, y más deseablemente es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 10:1, la monoclefina es consumida más o menos completamente durante la reacción de condensación, y se obtiene como producto principal del procedimiento un monoalcoholato, en vez del aromático polialcohol-sustituído indeseado.

Como se ha indicado antes la n-parafina recuperada de la mezcla de parafinas utilizada como material de alimentación también es capaz de proporcionar la fuente de grupo alcoholato en el producto detergente final, convirtiendo la n-parafina en un haluro de n-alcoholato de acción olefínica, y condensando el haluro de alcoholato resultante con el reaccionante aromático implicado en el presente procedimiento. La condensación del reaccionante aromático con el haluro de alcoholato constituye en muchos casos la forma preferida de obtener el compuesto intermedio alcoholado. Así, la n-parafina se convierte primero en su derivado monohaluro, por adición del halógeno (preferiblemente cloro o bromo) a la n-parafina, a una temperatura que tiene como resultado la sustitución de uno



de los átomos de hidrógeno de la cadena parafínica por un solo átomo de halógeno. Por ejemplo, la monocloración se efectúa mezclando con cloro la n-parafina previamente separada (por ejemplo en presencia de radiación ultravioleta), a de aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C, dependiendo de la longitud media de la cadena de las parafinas contenidas en la mezcla de n-parafinas. Después, el reaccionante aromático es alcoholado mezclando el haluro de alcoholo monohalógeno-sustituído con el reaccionante aromático, y añadiendo a la mezcla de 2 a aproximadamente 20% (preferiblemente de 5 a aproximadamente 10%) basado en el haluro de alcoholo, de un haluro de aluminio anhidro, elegido de entre cloruro de aluminio y bromuro de aluminio (correspondiendo preferiblemente el haluro del catalizador al haluro del haluro de alcoholo), mientras se mantiene la temperatura entre aproximadamente -10°C y aproximadamente 50°C. En esta reacción de condensación se utiliza un exceso del reaccionante aromático (de 2:1 a aproximadamente 15:1, moles de aromático por mol de haluro de alcoholo), para hacer mínima la formación de polialcoholato. Tras la reacción, el catalizador es separado de la fase hidrocarbonada, y el exceso de aromáticos es recuperado de la mezcla de reacción, por destilación.

El alcoholato obtenido por una de las reacciones de condensación antes mencionadas constituye la materia prima o material de partida para preparar el producto detergente o tensoactivo final. Así, se prepara un detergente muy eficaz a partir de un hidrocarburo aromático alcohólico, por sulfonación, produciendo el derivado de ácido sulfónico, que preferiblemente es neutralizado con una base

18.12.1967

346405



5 alcalina formadora de sal, tal como hidróxido sódico, para formar un detergente de alcohilaril sulfonato, soluble en agua. El alcoholato, cuando es un hidrocarburo alcohilarílico, también puede ser nitrado, para formar un derivado mononitro sustituido en el núcleo, que luego es reducido catalíticamente al análogo monoamino-sustituido (por ejemplo una alcohilanilina, una alcohiltoluidina, etc.). Esta amina es condensada luego con óxido de etileno u óxido de propileno, para introducir el grupo polioxialcoholeno hidrófilo en el átomo de nitrógeno amínico, formando así el correspondiente producto detergente polioxialcoholado, que preferiblemente contiene de 10 a aproximadamente 30 unidades oxialcoholeno por molécula de aromático. En el caso de los alcoholados de fenol, cresol y xilenol, éstos son convertidos directamente en productos detergentes por oxialcoholación con óxido de etileno o de propileno (preferiblemente óxido de etileno), hasta que el producto contiene de 4 a aproximadamente 30 unidades de oxialcoholeno por molécula de alcoholifenol. En la oxialcoholación de tanto alcohilarilaminas como alcoholifenoles, la condensación es catalizada por la presencia de un catalizador alcalino tal como hidróxido sódico, en la mezcla de reacción.

10

15

20

25 La presente invención se describe más en los siguientes ejemplos ilustrativos, que, sin embargo, no se presentan con el fin de limitar el ámbito de la invención, sino con el fin de ilustrar varias realizaciones del presente procedimiento.

346405



Ejemplo 1

5 En las siguientes preparaciones comparativas, una fracción de petróleo de primera destilación (recuperada de un petróleo crudo de Michigan), que hierve en el intervalo de aproximadamente 170°C a aproximadamente 225°C, y que tiene la siguiente composición, según las clases generales de hidrocarburos presentes:

10	Parafinas alifáticas C ₁₀ -C ₁₅	73%
	Naftenos C ₉ -C ₁₅	24%
	Aromáticos C ₈ -C ₁₅	3%

es dividida en las dos calses siguientes de componentes: (1) parafinas de cadena rectilínea o normales, y (2) una mezcla de hidrocarburos isoparafínicos y cíclicos. Las parafinas normales recuperadas son deshidrogenadas luego a sus análogos monoolefínicos, y éstos son usados luego para alcohilar benceno, para formar alcanos normales fenil-sustituídos; el alcohilato de benceno recuperado es sulfonado, seguido por neutralización del ácido sulfónico resultante, formando la sal alcohilarilsulfonato, detergente soluble en agua y biodegradable o "blando". Luego se compara este producto (en cuanto a detergencia y biodegradabilidad) con la correspondiente sal sulfonato del alcohilato formado alcohilando benceno con la mezcla de olefinas de cadena ramificada contenidas en una frac-

18.12.1967

346405

21 DIC



5 ción de tetrámero de propileno que hierve de aproxima-
damente 170 a aproximadamente 225°C. En cada caso, los
grupos alcohol de los fenilalcanos formados a partir
de las n-parafinas deshidrogenadas y del tetrámero de
propileno, contienen el mismo número medio de átomos
de carbono por grupo alcohol.

10 En la primera operación de la secuencia de
reacción, las parafinas normales de la fracción de pri-
mera destilación son separadas de ella, poniendo en con-
tacto la mezcla con tamices moleculares de aluminosilica-
to cálcico en gránulos (Linde Air Products Co., tamices
moleculares 5A), que sorben selectivamente a los compues-
tos parafínicos normales de la mezcla, y dejan un refi-
nado no sorbido, consistente en isoparafinas y los hidro-
15 carburos cíclicos presentes en la fracción. Para efec-
tuar esta separación, la fracción de queroseno de prime-
ra destilación es vertida a temperatura ambiente (25°C)
en una columna vertical rellena de los gránulos de tamiz
molecular; la columna resultante tiene 1,52 m de longi-
tud, y contiene 107,6 litros de gránulos, teniendo cada
20 uno de ellos unas dimensiones de aproximadamente 3,2
x 3,2 mm. El efluente refinado del fondo de la columna
de tamices moleculares consiste en hidrocarburos exen-
tos de n-parafinas. Los componentes parafínicos normales
de la fracción de queroseno (aproximadamente 37% del vo-
lumen total de queroseno) quedan dentro de la columna,
sorbidos en las partículas de tamiz molecular. El refi-
nado residual retenido en la superficie de los gránulos
es lavado de la columna introduciendo isopentano por la
25 parte superior de la columna, y recogiendo el efluente
30

346405

de lavado por el fondo de la columna. Cualquier isopentano que quede sobre las superficies de los gránulos es separado del producto sorbato n-parafínico recuperado, por destilación. El refinado contenido en el efluente de lavado es recuperado como colas, al destilar el efluente de lavado.

Tras escurrir completamente de la columna el lavado de isopentano, las n-parafinas sorbidas del material de alimentación, de queroseno, son desorbidas llenando la columna de n-pentano líquido a 25°C, dejando que el n-pentano desplace por efecto de acción de masas a las n-parafinas derivadas de queroseno presentes en los poros de las partículas de tamiz molecular, y al cabo de 10 min se recoge en un matraz de destilación el líquido que rodea a las partículas sorbentes. Se vuelve a llenar la columna de n-pentano, y tras reposar durante 10 min adicionales, el líquido de la columna es recogido en un segundo matraz de destilación. La destilación del n-pentano de la corriente efluente, en cada caso, dejó un residuo de n-parafinas de queroseno (98,5% de componentes normales de longitud de cadena C₁₁-C₁₅) en cada matraz, estando en el primer matraz el 96% del total de sorbato recuperado.

Las n-parafinas recuperadas de la fracción de queroseno de la experiencia anterior son deshidrogenadas luego, haciendo pasar la mezcla, junto con una pequeña proporción de hidrógeno (aproximadamente 1 mol de hidrógeno recirculado por mol de hidrocarburo), a gran velocidad de flujo, a través de un pequeño reactor de deshidrogenación de instalación piloto, consistente en una tubería de



5 acero de 91,5 cm de longitud, rellena de un catalizador de tiomolibdato de cobalto soportado en alúmina, que contenía un equivalente de 5% en peso de cobalto, y enca-

10 misada con un elemento de calentamiento eléctrico, controlado por termostato, que mantiene al lecho catalítico a aproximadamente 520°C, y a una presión de aproximada-

15 mente 0,68 a 1,02 atm manom. durante el paso del material de carga parafínico a través del lecho del catalizador. La velocidad de carga del material de alimentación (ex-

20 presada como velocidad especial horaria de líquido) es 3,5 volúmenes de carga por volumen de catalizador por hora. El producto efluente del fondo del reactor es enfria-

25 do y licuado en un condensador enfriado con agua, retirándose los gases no condensados por la parte superior del condensador. Se recupera del producto de la reacción de deshidrogenación un rendimiento de monocolefinas que re-

30 presenta el 73% en peso, basado en las parafinas normales cargadas. Sin embargo, el producto olefínico contiene una proporción significativa de cicloolefinas que son separa-

das de las n-olefinas deseadas por extracción con disolvente, utilizando trietilenglicol que contiene 7,5% en peso de agua, como disolvente, y un aparato consistente en una columna de extracción del tipo de platos perforados, a una temperatura de 190°C y 6,8 atm manom. de presión. La corriente de alimentación hidrocarbonada experimenta una extracción bajo condiciones de flujo en contracorriente líquido-líquido, recuperándose como refinado la corriente que contiene n-olefina. El producto olefínico de deshidrogenación del material de alimentación de parafinas normales está constituido por diversos isómeros de posición del



5 doble enlace, y las olefinas deseadas son recuperadas de las parafinas no convertidas haciendo pasar el producto líquido de deshidrogenación a través de una columna de partículas de gel de sílice activada, siendo retenido el componente olefínico por el gel de sílice y pasando las parafinas a través de la columna como refinado. Las olefinas son recuperadas del gel de sílice por desplazamiento del adsorbato monoolefínico con benceno, que es un compuesto que se adsorbe preferentemente.

10 Las n-olefinas recuperadas por el método anterior son mezcladas luego con 10 proporciones molares de benceno, basado en un peso molecular medio de las olefinas igual a 168 (dodeceno), y la mezcla hidrocarbonada es enfriada hasta 0°C a medida que se añade el ácido fluorhídrico de 98,5% de concentración (con agitación) 15 suficiente para proporcionar una relación en peso entre ácido y olefinas igual a 1,5. La mezcla es mantenida a una temperatura comprendida entre 0 y 10°C, durante un periodo de 1 hora, tras lo cual se deja sedimentar la 20 mezcla, y la capa ácida inferior es retirada de la capa hidrocarbonada superior. Luego se lava la fase hidrocarbonada con un cáustico diluido, para eliminar el fluoruro de hidrógeno disuelto, y luego se destila, para eliminar el exceso de benceno y una pequeña cantidad de hidrocarburos alifáticos que hierven en el intervalo de la monoolefina. El residuo consistente en 86% de monoalcoholbencenos, representa un rendimiento de alcoholato del 82% en 25 peso, basado en las olefinas cargadas.

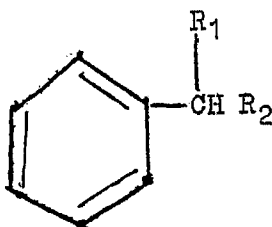
30 El producto alcoholado, cuando es sometido a análisis infrarrojo, consiste en alcoholbencenos secunda-

18.12.1967

346405

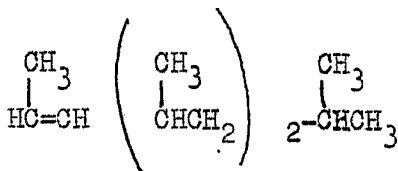


rios (alcanos normales fenil-sustituídos) de la siguiente estructura:



5 donde R_1 y R_2 son radicales alcohilo normales o de cadena rectilínea, de 1 a 13 átomos de carbono de longitud de cadena, y donde $R_1 + R_2$ es de 9 a 14, teniendo una proporción sustancial del producto la estructura en que R_1 es metilo y R_2 n-tridecilo.

10 Se prepara una segunda muestra de alhilato, alcoholando benceno con la llamada fracción de tetrámero de propileno, que hierve entre aproximadamente 170°C y aproximadamente 225°C, según el mismo método antes especificado para la producción de alquilato n-olefínico. El tetrámero de propileno en una mezcla de isómeros y homólogos, todos los cuales tienen estructuras de cadena
15 ramificada del tipo siguiente



20 Se prepara una tercera muestra de alquilato condensando benceno con una mezcla de cloruros de alcoholo, formada clorando las n-parafinas C_9 a C_{15} recuperadas de la fracción de queroseno, como se ha indicado antes.

346405

Los cloruros de alcoholo se producen sometiendo las n-parafinas a monocloración, a de 10 a 30°C, en presencia de cloruro estánnico (1% de SnCl₄, disuelto en las n-parafinas a 30°C) y en presencia de radiación ultravioleta suministrada por una lámpara de vapor de mercurio de 1000 vatios, a medida que la mezcla de reacción es irradiada a través de un matraz de reacción de cuarzo. Después de la adición de 0,56 moles de cloro por mol de n-parafina (basado en un peso molecular medio igual al de dodeceno), la mezcla es agitada durante 1,5 horas adicionales, y luego es destilada, separándose n-parafinas sin reaccionar de los cloruros de alcoholo. Las parafinas residuales sustituidas con cloro son fraccionadas de nuevo, para separar una fracción monoclorada, la cual cuando es examinada por medios espectrográficos infrarrojos y de masas, está constituida caso exclusivamente por análogos n-parafínicos monoclorados.

La mezcla resultante de cloruros de alcoholo C₉ a C₁₄ es mezclada luego, mol a mol, con benceno que contiene 5% en peso de cloruro de aluminio anhidro, a de 0 a 10°C, añadiéndose los cloruros de alcoholo a la mezcla de benceno y catalizador, mantenida a una temperatura dentro del intervalo antes mencionado, por enfriamiento del recipiente de reacción y control de la velocidad de adición de cloruro de alcoholo. La mezcla de reacción de condensación resultante es agitada luego durante 3 horas, a medida que la temperatura de la mezcla es elevada gradualmente hasta 40°C. Se retira una pequeña cantidad de lodo que se separa de la mezcla de reacción, y luego se mezcla la fase hidrocarbonada con



5 cáustico diluido, hasta que es neutra. La capa aceitosa que se separa de la fase acuosa como capa superior es sometida a extracción con éter, el extracto es secado sobre CaCl_2 , y luego es destilado, recuperándose un producto alcohilato (p.eb. de 300 a 345°C) que corresponde a un rendimiento de monoalcohilbenceno del 86%, basado en la carga de cloruro de alcoholo. El producto detergente preparado con él se denomina en la descripción siguiente producto preparado a partir del alcohilato derivado

10 de cloruro de alcoholo.

Cada uno de los alcohilatos preparados como se ha indicado antes es sulfonado, mezclando el alcohilato con un volumen igual de n-butano licuado y luego con 30% de oleum, que es añadido a la mezcla de alcohilato y

15 diluyente como pequeña corriente que fluye sobre la superficie enfriada de un cilindro rotatorio, estando enfriada la superficie del cilindro por agua de sal en circulación, a -10°C, por la parte interior del cilindro, a medida que éste gira. La mezcla de sulfonación es

20 rascada de la superficie del cilindro, y la mezcla es extendida de nuevo sobre el cilindro mediante una hoja de acero inoxidable, evaporándose el n-butano bajo una campana, a medida que el calor de reacción eleva la temperatura y separa al butano por ebullición, manteniéndose

25 así la temperatura en o cerca del punto de ebullición del n-butano, a aproximadamente 0°C.

La mezcla de reacción sulfonada, retirada del cilindro rotatorio, es diluida por mezcla con agua helada. Los resultantes ácidos sulfónicos y sulfúricos

30 disueltos en la solución acuosa, son neutralizados hasta



un pH igual a 7, con hidróxido sódico, y el alcoholato que no ha reaccionado (menos del 2% en peso del alcoholato cargado) fue extraído de la solución acuosa, con éter. Ambos productos son sólidos cristalinos de color crema, que son completamente solubles en agua. Los sólidos evaporados son sometidos a extracción con 70% de etanol, y el extracto en etanol es evaporado hasta sequedad, recuperándose productos exentos de sulfato sódico. Luego se mezcla el producto con la cantidad suficiente de sal coadyuvante o mejoradora de la detergencia, sulfonato sódico, para proporcionar composiciones detergentes que contienen una relación 20:80 en peso, entre alcoholarilsulfonato sódico y sulfato sódico. Cada uno de los productos compuestos, cuando se ensayó su detergencia en un método de ensayo normalizado Launder-O-Meter, eliminó eficazmente del paño de algodón (muestras de muselina) una composición sintética de ensuciamiento. El producto preparado con el alcoholato de tetrámero de propileno es clasificado como poseedor de una eficacia aproximadamente igual al 98% de la del oleato sódico puro, el producto preparado a partir del alcoholato de n-olefina es clasificado con aproximadamente el 102%, y el producto derivado de cloruro de n-alcoholo con una eficacia de aproximadamente el 104% de la del oleato sódico con que se comparaba, a igualdad de concentraciones. Usando agua destilada a 71°C para preparar una solución acuosa al 0,3%, de los detergentes de alcoholarilsulfonato y oleato sódico, la detergencia de cada muestra de detergente fue medida determinando la reflectancia de la luz blanca en las muestras de muselina de algodón lavadas en cada solución detergente

346405



2101

por separado, y comparando luego su reflectancia con la de una muestra lavada en la solución de oleato sódico de comparación, bajo las mismas condiciones y con la misma concentración de tensoactivo en la solución.

5 Unas muestras de cada una de las anteriores preparaciones detergentes son sometidas por separado a condiciones simuladas de tratamiento de aguas de alcantarillado, para determinar las velocidades relativas de eliminación, y la magnitud de la desaparición de cada una de las muestras, de una mezcla sintética de agua de alcantarillado, de composición conocida. Se prepara una solución acuosa al 0,003% de cada uno de los detergentes anteriores (378 litros de cada una), y se añaden a cada una de las soluciones 226 g de urea (para suministrar

10

15 nitrógeno como producto nutritivo), 90 g de sulfato sódico (para suministrar $-SO_4$ como producto nutritivo), 90 g de fosfato potásico (para suministrar $-PO_4$ como producto nutritivo), y cantidades de traza de cinc, hierro, magnesio, manganeso, cobre, calcio y cobalto, con el fin de

20 proporcionar los requisitos de nutrición necesarios para las bacterias añadidas a cada una de las soluciones. Estas últimas bacterias fueron suministradas en forma de una torta de 454 g de lodos activados de alcantarillado, recuperados de una instalación de tratamiento de aguas

25 de alcantarillado. La composición de agua de alcantarillado simulada, puesta en un gran depósito circular, es agitada luego a medida que se introduce aire por el fondo del depósito, en forma de finas burbujas, a través de boquillas de vidrio poroso o frita de vidrio. Tras una

30 digestión inicial de 24 horas, se retiran de cada uno de

346405



los depósitos, a intervalos de 3 horas, unas muestras de aproximadamente 50 cc de la suspensión de aguas de alcantarillado, que son filtradas, y unas cantidades iguales del filtrado (50 cc) son medidas en botellas de agitación, para determinar la altura de la espuma producida tras agitar cada una de las muestras de filtrado, bajo condiciones de ensayo similares. Las muestras de 50 cc de cada una de las soluciones detergentes iniciales, no digeridas, agitadas durante 10 min en el aparato de ensayo, produjeron volúmenes esencialmente iguales de espuma (es decir, una espuma de 15 cm de altura). Los resultados de las determinaciones de la altura de la espuma, para cada una de las muestras de soluciones, que es una medida empírica de la cantidad de detergente que permanece en solución, se presentan en la siguiente tabla 1 para cada una de las muestras, y tras los períodos indicados de digestión bacteriana; por tanto, la altura de la espuma es una indicación inversa de la biodegradabilidad de la muestra de tensoactivo que se está ensayando.

346405



Tabla 1

Cantidad de espuma producida por muestras de 50 cc de solución de aguas de alcantarillado, a diversos intervalos de tiempo de tratamiento de aguas de alcantarillado

		Altura de la espuma, cm			
Muestra nº	Tiempo de tratamiento, horas	Alcoholato de tetramero de propileno	Alcoholato de n-olefina	Alcoholato de cloruro de n-alcoholo	
5	0	15	15	15	
	24 + 3	15	13	13	
	10	24 + 6	14	12	11
		24 + 9	13,5	10	8
		24 + 12	13	8	6
		24 + 15	13	7	4
15	24 + 18	12,5	6	3	
	24 + 24	11,5	5	2	
	48 + 12	11	4	0,5	
	60 + 12	10,5	2	Nada	
	60 + 24	10	1	Nada	

La muestra de detergente preparada con el alcoholato de cadena ramificada (tetramero) sigue siendo activa (es decir, produce espuma) incluso tras 106 horas.

Ejemplo 2

Una experiencia similar a la anterior, utilizando



muestras de detergente preparadas por oxietilación de alcoholatos de fenol, que contenían por término medio aproximadamente 18 unidades de oxietileno por unidad de alcoholifenol, conteniendo una de las muestras un grupo alcohol C_{12} derivado de tetrámero de propileno, y siendo la otra muestra un grupo alcohol C_{12} derivado de una olefina normal producida por deshidrogenación de una parafina normal separada de una nafta de primera destilación, utilizando como sorbente un tamiz molecular, según se describe en el anterior ejemplo 1, confirma de nuevo la más rápida biodegradación de los tensoactivos preparados a partir de alcoholación de cadena rectilínea, a diferencia de los detergentes preparados a partir de tetrámero de propileno o un agente de alcoholación de cadena ramificada.

15

- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por diez años son los siguientes:

20

1.- Un procedimiento para la preparación de un producto detergente que comprende un compuesto alcoholarílico en el que el núcleo arílico es monocíclico, y el radical alcohol que está en el núcleo arílico contiene 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y el cual procedimiento comprende la preparación de un derivado de acción olefínica que tiene de 9 a aproximadamente 15 átomos de

25

18.12.1967

- 41 -

346405



5 carbono por molécula, la alcoholación de un compuesto aromático elegido del grupo que consta de benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, metiletilbenceno, fenol, dietilbenceno y mononitrobenceno, con dicho derivado de acción olefínica, para formar el monoalcoholato de dicho compuesto aromático, y la conversión de dicho monoalcoholato en un producto detergente, por introducción de un grupo hidrófilo en el núcleo arílico del monoalcoholato; caracterizado por los perfeccionamientos que comprenden preparar
10 dicho derivado de acción olefínica por separación de una parafina de cadena rectilínea de una mezcla hidrocarbonada que contiene dicha parafina de cadena rectilínea mezclada con sus isómeros de cadena ramificada, y convertir dicha parafina de cadena rectilínea, así separada de sus isómeros de cadena ramificada, en un derivado de acción olefínica, conservando la estructura de cadena rectilínea, por deshidrogenación de la parafina de cadena rectilínea a monoolefina de cadena rectilínea, en contacto con un catalizador de deshidrogenación no ácido que comprende
20 un óxido neutro de un elemento del grupo VI, o un metal, sulfuro u óxido de un elemento del grupo VIII de la tabla periódica, depositado sobre un soporte inerte exento de iones ácidos, a temperaturas y presiones elevadas, en presencia de hidrógeno.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque el catalizador de deshidrogenación es elegido del grupo que consta de los óxidos de cromo, molibdeno y wolframio, y los metales, óxidos y sulfuros de níquel, cobalto, platino y paladio, depositados
30 sobre un soporte inerte exento de iones ácidos.

346405



3.- Procedimiento para producir un producto de-
tergente biológicamente blando, que comprende un compuesto
alcohilarílico en el que el núcleo arílico es monocíclico
y el radical alcohol del núcleo arílico contiene de 9 a
5 aproximadamente 15 átomos de carbono, el cual procedimien-
to comprende separar una parafina de cadena rectilínea
de una mezcla hidrocarbonada que contiene dicha parafina
de cadena rectilínea mezclada con sus isómeros de cadena
ramificada; convertir dicha parafina de cadena rectilínea,
10 así separada de sus isómeros de cadena ramificada, en un
derivado de acción olefínica de estructura de cadena rec-
tilínea, por deshidrogenación de la misma en contacto con
un catalizador de deshidrogenación elegido del grupo que
consta de los óxidos de cromo, molibdeno y wolframio, y
15 los metales, óxidos y sulfuros de níquel, cobalto, platino
y paladio, depositados sobre un soporte inerte exento de
iones ácidos, a una temperatura de aproximadamente 400 a
aproximadamente 600°C, a presión de aproximadamente la
atmosférica a aproximadamente 6,8 atm manom., y con velo-
20 cidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1,0
a aproximadamente 5,0; alcohilar un compuesto aromático,
elegido del grupo que consta de benceno, tolueno, xileno,
etilbenceno, metilbenceno, dietilbenceno, fenol y mononi-
trobenceno, con dicho derivado de acción olefínica, para
25 formar el monoalcoholato de dicho compuesto aromático; y
convertir dicho monoalcoholato en un producto detergente
biológicamente blando, elegido del grupo que consta de un
sulfonato, una alcarilamina polioxialcoholada, y un fenol
oxialcoholado.

30

4.- Un procedimiento para producir un producto

18.12.1967

- 43 -

346405



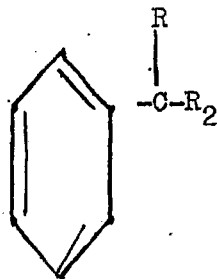
detergente biológicamente blando, que comprende un compuesto alcoholarílico en el que e, núcleo arílico es monocíclico y el radical alcoholo del núcleo arílico contiene de 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono por radical, el cual procedimiento comprende separar una parafina de cadena rectilínea de una mezcla hidrocarbonada que contiene dicha parafina de cadena rectilínea mezclada con sus isómeros de cadena ramificada; convertir dicha parafina de cadena rectilínea, así separada de sus isómeros de cadena ramificada, en una olefina de estructura de cadena rectilínea, por deshidrogenación de la misma en contacto con un catalizador de deshidrogenación elegido del grupo que consta de los óxidos de cromo, molibdeno y wolframio, y los metales, óxidos y sulfuros de níquel, cobalto, platino y paladio, depositados sobre un soporte inerte exento de iones ácidos, a temperatura de aproximadamente 400 a aproximadamente 600°C, a presión de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 6,8 atm manom., y con velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0; alcoholar benceno con dicha olefina; y sulfonar el resultante alcoholato de benceno; y neutralizar el ácido sulfónico así formado, con una base alcalina, para formar dicho producto detergente biológicamente blando.

5.- Procedimiento para producir un producto detergente biológicamente blando, que comprende un compuesto alcoholarílico en el que el núcleo arílico es monocíclico y el radical alcoholo del núcleo arílico contiene de 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono por radical, el cual procedimiento comprende separar una parafina de



cadena rectilínea de una mezcla hidrocarbonada que contiene dicha parafina de cadena rectilínea en mezcla con sus isómeros de cadena ramificada; convertir dicha parafina de cadena rectilínea, así separada de sus isómeros de cadena ramificada, en una olefina de estructura de cadena rectilínea, por deshidrogenación de la misma en contacto con un catalizador de deshidrogenación elegido del grupo que consta de los óxidos de cromo, molibdeno y wolframio, y los metales, óxidos y sulfuros de níquel, cobalto, platino y paladio, depositados sobre un soporte inerte exento de iones ácidos, a temperatura de aproximadamente 400 a aproximadamente 600°C, presión de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 6,8 atm manom., y velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0; alcoholar fenol con dicha olefina; y hacer reaccionar el derivado resultante de alcoholfenol con un agente de oxialcoholación, elegido del grupo que consta de óxido de etileno, epiclorhidrina propilénica, para formar un fenol oxialcoholado que contiene de 4 a aproximadamente 30 unidades de oxialcoholeno por molécula.

6.- Un procedimiento para la producción de un detergente biológicamente blando que tiene lo siguiente, como porción de la estructura alcoholarílica:



346405



donde R_1 y R_2 son grupos alcohol de cadena rectilínea, tales que R_1 más R_2 tienen de 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y que tiene un grupo hidrófilo incorporado en dicha estructura alcoholarílica, para hacerle soluble en agua y tensoactivo, incluyéndose en dicho procedimiento las operaciones de separar una parafina de cadena rectilínea de una mezcla hidrocarbonada que contiene dicha parafina de cadena rectilínea mezclada con sus isómeros de cadena ramificada; convertir dicha parafina de cadena rectilínea, así separada de sus isómeros de cadena ramificada, en un derivado de acción olefínica; hacer reaccionar dicho derivado de acción olefínica con un compuesto aromático monocíclico elegido del grupo que consta de benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, metiletilbenceno, fenol, dietilbenceno y mononitrobenceno; y convertir el producto de reacción resultante en un producto detergente, por introducción de un grupo hidrófilo en el grupo arilo; caracterizado por los perfeccionamientos que comprenden poner en contacto a la parafina de cadena rectilínea con un catalizador de deshidrogenación no ácido, que comprende un óxido neutro de un elemento del grupo VI o un metal, sulfuro u óxido de un elemento del grupo VIII de la tabla periódica, depositado sobre un soporte inerte exento de iones ácidos, en presencia de hidrógeno, a temperatura de aproximadamente 400 a aproximadamente 600°C, presión de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 6,8 atm manom., y con velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0, convirtiendo así dicha parafina de cadena rectilínea en una monoolefina de cadena rectilínea.



5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado además porque el catalizador de deshidrogenación se elige del grupo que consta de los óxidos de cromo, molibdeno y wolframio, y los metales, óxidos y sulfuros de níquel, cobalto, platino y paladio, depositados sobre un soporte inerte exento de iones ácidos.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado además porque el producto de dicha operación de puesta en contacto es sometido a extracción con disolvente, con un disolvente elegido del grupo que consta de dipropionitrilos, glicoles y fenoles, para disolver selectivamente las cicloolefinas, dejando así al producto exento de cicloolefinas.

15 9.- Un procedimiento para la preparación de un producto detergente.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

20 La presente memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

21 DIC. 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Pat. 6334

346405

18.12.1967
SAP/