

300085

28



PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> <u>C-10</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>A</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO DE PREPARACION DE COMPUESTOS AROMATICOS DIALQUI
LICOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR"

Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, de nacionalidad
norteamericana, domiciliada en 1000 South
Pine Street. PONCA CITY, Oklahoma. U.S.A.

Inventor: D. Gene E. Nicks, norteamericano.



Extracto del descubrimiento

- Este descubrimiento se refiere a la desproporción de los compuestos aromáticos monoalquílicos en compuestos aromáticos dialquílicos utilizando HF-BF₃ como catalizador. Los grupos alquilo contienen por lo menos 8 átomos de carbono. En un aspecto preferido el descubrimiento se refiere a la desproporción de los monoalquilbencenos en dialquilbencenos, utilizando HF-BF₃ como catalizador. Los monoalquilbencenos sometidos a la desproporción -
5. están presentes en una composición que contiene tetrahidro naftalenos. El uso del catalizador de HF-BF₃ produce dial-
10. quilbencenos sin aumento importante de tetrahidronaftalenos.

Descubrimiento

Fondo

15. La presente invención se refiere a un proceso de preparación de composiciones hidrocarbonadas sintéticas -- que tienen propiedades que las hacen particularmente útiles como lubricantes en operaciones a temperaturas extremada-- mente baja.
20. Durante muchos años se ha utilizado varias frac- ciones de petróleo como lubricantes. Aunque los lubrican-- tes derivados del petróleo han sido satisfactorios para la mayoría de los usos, hay campos de utilización, como por - ejemplo, los lubricantes para motores de propulsión a cho-
25. rro y los aceites árticos, en los que las exigencias hacen a los lubricantes convencionales derivados del petróleo - bien insatisfactorios o bien de utilidad marginal. En un intento para resolver este problema se ha creado lubrican tes sintéticos (por ejemplo, diésteres) que tienen propie
30. dades mejoradas, particularmente una viscosidad y propie-



dades de punto de fluidez crítica mejoradas. Desgraciadamente, los lubricantes sintéticos de la técnica conocida han sido relativamente caros. Por esta razón, recientemente ha habido interés en desarrollar lubricantes hidrocarbonados sintéticos. Los objetivos han sido el desarrollo de lubricantes que tengan propiedades -- iguales a/o mejores que los lubricantes del tipo diésel pero que sean más baratos.

10. La patente estadounidense 3.288.716 describe una composición hidrocarbonada sintética que tiene propiedades que la hacen particularmente satisfactoria como lubricante. La composición de esta patente contiene preferentemente de 50 a 95 partes por volumen de dialquilbencenos y de 5 a 50 partes por volumen de difenilalcanos. Además, pueden estar presentes otros materiales (por ejemplo tetrahidronaftalenos).

20. Un método de preparación de una composición hidrocarbonada, conteniendo cantidades importantes -- (por ejemplo superiores al 75 por ciento) de dialquilbencenos de alto peso molecular, consiste en la desproporción de los monoalquilbencenos. Desgraciadamente, los monoalquilbencenos que se puede conseguir en el comercio, que tengan los grupos alquilo deseados, -- son usualmente disponibles en composiciones complejas conteniendo otros materiales tales como tetrahidronaftalenos. Dado que un aumento en la cantidad de tetrahidronaftalenos aumenta la viscosidad a baja temperatura de las composiciones conteniendo dialquilbencenos y tetrahidronaftalenos, es deseable disponer de medios -- apropiados para reducir al mínimo la cantidad de tetra

25.

30.



hidronaftalenos producidos en un proceso de desproporción.

5. La presente invención facilita un proceso -- que produce dialquilbencenos a partir de monoalquilbencenos sin aumento importante del contenido de tetrahidronaftalenos.

Técnica Conocida

10. La Patente estadounidense nº 2.753.384, a -- nombre de Arthur P. Lien y David A. McCauley, se refiere a la desproporción de los monoalquilbencenos -- en dialquilbencenos utilizando HF-BF₃ como catalizador. Los grupos alquilo están limitados al propilo y butilo. La patente dice que los n-butilbencenos sufren cracking y otras reacciones secundarias más fácilmente que los
15. n-propilbencenos. A la vista de ello sería de esperar que se produzca muy poca, si es que tiene lugar alguna, desproporción de monoalquilbencenos en C₈.

20. La solicitud de Patente nº 529.284, que tiene el mismo cesionario que la presente solicitud, se refiere a la desproporción de mono-n-alquil bencenos (C₈₋₁₈) en di-n-alquilbencenos. Dice que se puede utilizar catalizadores de Friedel-Crafts, siendo el -- cloruro de aluminio el catalizador preferido.

25. Como se ha indicado en lo que precede se ha descubierto que el uso de HF-BF₃ como catalizador resulta en la desproporción de los monoalquilbencenos en dialquilbencenos, en presencia de tetrahidronaftalenos, sin un aumento en la cantidad de estos últimos materiales. No es este el caso cuando el catalizador es
30. el cloruro de aluminio.



5. Por otra parte, se ha descubierto también que no todos los catalizadores de Friedel-Crafts, particularmente los catalizadores más débiles tal como el cloruro férrico, BF_3 solo, y cloruro de aluminio-nitrobenzeno, producen una desproporción de monoalquil benzenos (C_8-18) en correspondientes dialquilbencenos.

Breve Resumen de la Invención

10. Descrita en un sentido amplio, la presente invención se refiere a un proceso para preparar compuestos aromáticos dialquílicos, que tengan por lo menos 8 átomos de carbono en los grupos alquilo, por tratamiento de los compuestos aromáticos monoalquílicos, que tienen los correspondientes grupos alquilo, con catalizador de HF-BF_3 y recuperando el producto deseado del producto de reacción.
- 15.

20. Según un aspecto preferido, la presente invención se refiere a un proceso para preparar dialquilbencenos, que tengan por lo menos 8 átomos de carbono en los grupos alquilo, tratando con catalizador de HF-BF_3 una composición hidrocarbonada que contiene monoalquilbencenos, teniendo grupos alquilo con el mismo número de átomos de carbono que dichos dialquilbencenos, y tetrahidronaftalenos, y recuperando los dialquilbencenos del producto de reacción.

25. Una característica sobresaliente del proceso es el uso del HF-BF_3 que resulta en la desproporción de los monoalquilbencenos en dialquilbencenos en presencia de tetrahidronaftalenos sin ir acompañado de un aumento importante de la cantidad de tetrahidronaftalenos.
- 30.



Descripción Detallada

5. Materiales apropiados para ser utilizados como material de partida en este proceso que se describe son los compuestos alquilaromáticos que tienen por lo menos 8 átomos de carbono en el grupo alquilo. Más convenientemente el grupo alquilo contiene de 8 a 18 átomos de carbono, con preferencia de 10 a 15 átomos de carbono. La mitad aromática se puede derivar del benceno, tolueno, xileno o naftaleno, pero preferentemente se deriva del benceno.

10. Un material particularmente adecuado es una composición conteniendo una cantidad importante de monoalquilbencenos producidos de acuerdo con el proceso de la patente estadounidense nº 3.316.294. Estos monoalquilbencenos están caracterizados porque los substituyentes alquílicos contienen de 8 a 18 átomos de carbono y por lo menos el 95 por ciento de los substituyentes alquílicos están ligados con el núcleo bencénico a través de un átomo de carbono secundario del respectivo grupo alquilo.

15. En resumen, la patente estadounidense número 3.316.294 se refiere a un proceso de preparación de un alquilato detergente, en el que el proceso comprende las siguientes fases, expuestas de una manera general: (a) separar una fracción de hidrocarburos sensiblemente de cadena lineal en C_8-C_{18} a partir de un destilado del petróleo sensiblemente desprovisto de olefinas y conteniendo dichos hidrocarburos de cadena lineal junto con hidrocarburos de cadena no lineal, (b) clorando dicha fracción hasta el grado en que entre aproximadamente 10 y aproximadamente 35 moles por ciento de los hidrocarburos de cadena lineal presentes están prácticamente sólo mono-clorados, y (c)



alquilar un compuesto aromático, tal como el benceno, con el producto de cloración de la fase (b) en presencia de un catalizador de alquilación.

5. Con el fin de completar aún más el descubrimiento, la patente española 293.150 forma parte, que más adelante se reivindicará del mismo.

10. La composición conteniendo monoalquilbenceno puede contener una menor cantidad (inferior al 25 por ciento, preferentemente menos del 11 por ciento) de tetrahidronaftalenos.

El término "tetrahidronaftalenos" tal como se utiliza aquí comprende los tetrahidronaftalenos -- que tienen substituyentes alquílicos conteniendo hasta 8 átomos de carbono.

15. El proceso de la invención de la solicitante utiliza una mezcla de fluoruro de hidrógeno líquido - anhídrido y trifluoruro de boro. Es interesante que nuestro inventor haya descubierto que el BF_3 solo, no llega, en absoluto, a formar producto alguno. Además, el uso de HF solo produce un producto que tiene unas propiedades que lo hacen inadecuado para ser utilizado como un lubricante ártico o para motores de propulsión a chorro.

25. El catalizador de HF- BF_3 debería contener - por lo menos 2 partes en peso de HF por parte de BF_3 . Preferentemente el catalizador contiene aproximadamente 10 partes en peso de HF por parte de BF_3 . Cantidades mayores de HF pueden ser utilizadas pero no resulta ningún beneficio aparente y, desde luego, se aumenta el coste.

30. La cantidad de HF- BF_3 utilizada en mi proceso



5. debería ser del 20 por ciento en peso aproximadamente al 80 por ciento en peso basado en el material de carga conteniendo el compuesto monoalquilaromático. Preferentemente, sobre la misma base, la cantidad de HF-BF_3 debería ser del 40 por ciento en peso aproximadamente al 60 por ciento en peso aproximadamente.

10. Las condiciones de reacción adecuadas para mi proceso son una temperatura del orden de aproximadamente 0°C a 70°C aproximadamente, con un tiempo de reacción de aproximadamente 0,5 a 6 horas aproximadamente. Las condiciones de reacción más apropiadas son una temperatura del orden de 15°C aproximadamente a 35°C con un tiempo de reacción de 1 a 2,5 horas aproximadamente. Con respecto a las presentes temperaturas y tiempos, el tiempo más largo corresponde a la temperatura más baja. Las condiciones de reacción preferidas para el proceso que se describe son 25°C y 1,5 horas.

15. Para la recuperación de la fracción de dialquibenceno a partir de la mezcla de reacción se puede utilizar medios convencionales. Usualmente el inventor la ha realizado dejando primeramente que se deposite la mezcla de reacción y retirando el catalizador. Luego se lava la mezcla de reacción con una solución básica. Después del lavado se destila la mezcla de reacción para eliminar el monoalquilato que no ha reaccionado y los materiales más ligeros. El punto de corte depende del peso molecular del material de carga de monoalquilato. Cuando el monoalquilato es predominantemente monoalquibenceno en C_8 un punto de corte de 145°C . a 10 mm Hg de presión resulta apropiado. Cuando el monoalquilato es predominantemente -

20.

25.

30.

28 JUL



- 9 -

monoalquilbenceno en C_{14} un punto de corte de $197^{\circ} C$ a 10 mm Hg de presión resulta apropiado.

5. Cuando el material de carga es la fracción de monoalquilato producida de acuerdo con la patente española nº 293.150 el producto contiene por lo menos 80 por ciento (por peso) de dialquilbencenos y no más del 20 por ciento de tetrahidronaftalenos. Preferentemente, el producto contiene por lo menos 85 por ciento de dialquilbencenos y no más del 15 por ciento de tetrahidronaftalenos.

10.

15. El proceso de esta invención que se reivindica produce por lo menos un 20 por ciento (por peso) de conversión de compuestos aromáticos monoalquílicos en compuestos aromáticos dialquílicos. Más usualmente, el proceso produce por lo menos una conversión del 30 por ciento y usualmente por lo menos una conversión del 40 por ciento.

15.

20. Para los técnicos en la materia a que se refiere esta invención, a la conversión de monoalquilbencenos en dialquilbencenos se hace referencia como una reacción de desproporciónación.

20.

25. Se ha utilizado el término "aumento no importante" aquí con respecto a la cantidad de tetrahidronaftalenos producidos en la reacción. El término "aumento no importante", tal como se utiliza aquí, puede ser definido como el que no es superior al 30 por ciento, preferentemente del 15 por ciento aproximadamente, basado en los tetrahidronaftalenos originalmente presentes en la mezcla de carga.

25.

30.

Como se ha indicado anteriormente, el producto



- de esta invención es particularmente adecuado para ser utilizado como un lubricante útil de la gama de lubricantes para motores de propulsión a chorro y aceites árticos. Usualmente, el producto se utiliza como materia prima que se mezcla con aditivos convencionales tales como inhibidores de corrosión-oxidación y similares.
5. Si se desea se puede mezclar el producto con otras materias primas para preparar una composición lubricante que tenga las propiedades específicamente deseadas.
10. El producto de esta invención es también - adecuado como una materia de alimentación de sulfonación para preparar sulfonatos óleosolubles de alta calidad.
- Con el fin de exponer la naturaleza de la -
15. presente invención aún más claramente, se facilita las siguientes ejemplos ilustrativos. Hay que tener en cuenta que la invención no está limitada a las condiciones específicas o detalles expuestos en estos ejemplos, a menos que tales limitaciones estén especificadas en las reivindicaciones adjuntas.
20. Ejemplo 1
- Este ejemplo ilustra las condiciones preferidas del proceso. Se produjo la composición de monoalquilato por el proceso de la patente española nº 293.150 y que tenía el siguiente análisis:
25.

monoalquibenceno *	89,5%
tetrahidronaftalenos	10,5%
- * grupos alquilo en C₁₁-C₁₄, con una predominancia de C₁₃.
30. Se cargó un autoclave con una cantidad de 900 gramos de la composición de monoalquilato. Luego se --



añadió al autoclave el BF_3 (50 gramos) y HF (500 gramos). Esta mezcla de reacción fué agitada durante 1 hora con una temperatura de 25°C . Luego se depositó la mezcla de reacción y se retiró el catalizador. El producto de reacción fué lavado con una base acuosa. A continuación se destiló fraccionalmente el producto de reacción utilizando un punto de corte de 197°C . a 10 mm Hg. El producto deseado -- (fracción residual) era blanco como el agua. Contenía -- 87,7% de dialquilbencenos * y 12,1% de tetrahidronaftalenos. Tenía las siguientes propiedades físicas:

10.	Punto de fluidez crítica, $^\circ\text{C}$.	-60 - 51,1
	Viscosidad a -40°C ., cs	6795
	Viscosidad a $37,7^\circ\text{C}$., cs	27,05
	Viscosidad a $98,8^\circ\text{C}$., cs	4,93
15.	Indice de viscosidad	119

* El porcentaje de conversión de monoalquilbencenos en dialquilbencenos fué del 56%.

Ejemplo 2

Este es un ejemplo comparativo que muestra el efecto de utilizar AlCl_3 como catalizador. La composición de monoalquilato utilizada como materia prima de carga fué la misma que en el Ejemplo 1.

Se cargó un autoclave con una cantidad de 1500 gramos de la composición de monoalquilato. A ella se añadió 20 gramos de AlCl_3 (1,3% por peso basado en el monoalquilato) y 0,3 gramos de agua. Se agitó el contenido del autoclave durante 2 horas manteniendo la temperatura a 110°C . Luego se depositó la mezcla de reacción y se retiró el catalizador. El producto de reacción fué lavado con una base acuosa. A continuación se destiló fraccionalmente -



el producto de reacción utilizando un punto de corte de 197°C a 10 mm Hg. El producto (fracción residual) tenía un color de amarillo a marrón. Contenía 67,1% de dialquilbencenos * y 24,4% de tetrahidronaftalenos, siendo el resto 8,5% una mezcla de naftalenos, dihidronaftalenos y difenilalcanos. El producto tenía las siguientes propiedades físicas:

	Punto de Fluidéz Crítica, °C.	51,1
	Viscosidad a -40°C.	12.066
10.	Viscosidad a 37,7°C.	32,84
	Viscosidad a 98,8°C.	5,41
	Índice de Viscosidad	110

* El porcentaje de conversión de monoalquilbencenos en dialquilbencenos fué del 45%.

15. Ejemplo 3

Este ejemplo es comparativo y muestra el efecto de utilizar catalizadores distintos del completo de HF-BF₃. En todas las series la composición de monoalquilato fué - la misma que en el ejemplo 1. Los diversos catalizadores ensayados y los resultados obtenidos aparecen a continuación.

	<u>Catalizador</u>	<u>Resultado</u>
	Cloruro férrico	No hay desproporción
	BF ₃ (solo)	No hay desproporción.
25.	AlCl ₃ -nitrobenceno	No hay desproporción.
	HF (solo)	El producto tenía una viscosidad muy alta a 40° F.
	BF ₃ + Agua	No hay desproporción.
	AlCl ₃ -nitrometano	No hay desproporción.

30. Aunque se ha descrito determinadas realizaciones



- de la invención, se comprenderá, desde luego, que la invención no está limitada a las mismas, dado que se puede hacer muchas modificaciones; y se proyecta, por consiguiente, cubrir por las reivindicaciones que se acompañan cualquiera
5. de tales modificaciones que caigan dentro del verdadero espíritu y alcance de la invención.

N O T A

- La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCESO DE PREPARACION DE COMPUESTOS AROMATICOS DIALQUILICOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR", con Prioridad de la Solicitud de Patente en U.S.A. Serial Número - 762.639, de fecha 25 de Septiembre de 1.968, según las características esenciales de las siguientes:
- 10.

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

15.

- 1ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, estando caracterizados por tener por lo menos 8 átomos de carbono en los grupos alquilo y la mitad aromática es benceno, tolueno, xileno o naftaleno, comprendiendo dicho proceso:
- 20.

- (a) tratar los compuestos aromáticos monoalquílicos, siendo el grupo alquilo y la mitad aromática como se ha definido para los compuestos aromáticos dialquílicos, con catalizador de HF-BF₃ por espacio de 0,5 a 6 horas aproximadamente a una temperatura del orden de 0 a 70°C aproximadamente.
- 25.

- (b) recuperar del producto de reacción de la fase (a) dichos compuestos aromáticos dialquílicos.

- 2ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivin
- 30.



dicación 1ª, en el que la conversión de monoalquilbencenos en dialquilbencenos es de por lo menos el 20 por ciento en peso.

5. 3ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivindicación 2ª, en el que la cantidad de catalizador de HF-BF₃ es del 20 al 80 por ciento en peso aproximadamente, basado en dichos compuestos aromáticos monoalquílicos, y el catalizador contiene por lo menos 2 partes en peso de HF por parte de BF₃.

10. 4ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivindicación 3ª, en el que la cantidad de catalizador de HF-BF₃ es del 40 al 60 por ciento en peso aproximadamente y el catalizador contiene por lo menos aproximadamente 10 partes por peso de HF por parte de BF₃.

15. 5ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivindicación 4ª, en el que la temperatura está comprendida entre los 15°C y los 35°C aproximadamente y el tiempo de reacción de 1 a 2,5 horas aproximadamente.

20. 6ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivindicación 5ª, en el que la mitad aromática se deriva del benceno y el grupo alquilo contiene de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente.

25. 7ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según las anteriores reivindicaciones, en el que el proceso para desproporcionar los monoalquilbencenos, en una mezcla ---

30.



- que contiene monoalquilbencenos y tetrahidronaftalenos, sin producir concurrentemente un aumento considerable en la cantidad de tetrahidronaftalenos en el producto de reacción, conteniendo el grupo alquilo de dichos monoalquilbencenos y dichos dialquilbencenos por lo menos 8 átomos de carbono, comprende:
5. (a) el tratamiento de una mezcla de monoalquilbencenos y tetrahidronaftalenos con catalizador de HF-BF₃ por espacio de 0,5 a 6 horas aproximadamente a una temperatura de 0 a 70°C aproximadamente.
10. (b) recuperar dichos dialquilbencenos a partir del producto de reacción de la anterior fase (a).
- 8ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivindicación 7ª, en el que la cantidad de catalizador de HF-BF₃ está comprendida entre el 20 y el 80 por ciento en peso aproximadamente, basado en dicha mezcla de monoalquilbencenos y tetrahidronaftalenos, y el catalizador contiene por lo menos 2 partes por peso de HF por parte de BF₃.
15. 9ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivindicación 8ª, en el que la cantidad de catalizador de HF-BF₃ está comprendida entre el 40 y el 60 por ciento en peso aproximadamente y el catalizador contiene por lo menos aproximadamente 10 partes por peso de HF por parte de BF₃.
20. 10ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la
- 25.
- 30.



reivindicación 9ª, en el que la temperatura está comprendida entre los 15°C. y los 35°C. aproximadamente y el tiempo de reacción es de 1 a 2,5 horas aproximadamente.

5. 11ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivindicación 10ª, en el que el grupo alquilo contiene de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente.

10. 12ª.- Proceso de preparación de compuestos aromáticos dialquílicos de elevado peso molecular, según la reivindicación 11, en el que la temperatura es de aproximadamente 25°C., y el tiempo de reacción de 1,5 horas aproximadamente.

13ª.- "PROCESO DE PREPARACION DE COMPUESTOS AROMATICOS DIALQUILICOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

15. Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria descriptiva, que consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 Julio 1.969.

CONTINENTAL OIL COMPANY
P.P.