

376086



376086

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	C 01 C 11
SUBCLASE	d d

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA REFINACIÓN DE ALCOHIL BENZOLES LINEALES", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS Aktiengesellschaft, domiciliada en 4370 MARL, República Federal Alemana.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a un procedimiento para la refinación de hidrocarburos mezclándolos con ácido fluorhídrico líquido y separando la fase inorgánica.

5. Los alcoholbenzoles sirven principalmente para la obtención de sustancias en bruto para detergentes del tipo de los sulfonatos. Para este fin de aplicación se ponen a los alcoholbenzoles diversas condiciones: los compuestos han de ser incoloros e inodoros, y no deben contener dialcoholbenzol, ni tampoco sustancia de partida no transformada.
10. Ha sido propuesto ya el refinar alcoholbenzoles de cadena

376086



ramificada, mezclándolos para ello con ácido fluorhídrico y, una vez separada la capa de ácido que contiene las impurezas, se trata la capa orgánica por vía destilativa /patente alemana nº 1.114,174/.

5. Ahora bien, el inconveniente de este procedimiento estriba en que la realización ha de llevarse a cabo en presencia de grandes cantidades de benzol. Por otra parte parece imprescindible el benzol en esta forma de procedimiento, puesto que en la patente alemana precitada se llama repetidas veces la atención sobre el hecho de que en ausencia de benzol la refinación del HF origina una subida indeseable del contenido de dialcohilbenzol, siendo el benzol preciso para evitar un empeoramiento del olor, y de que en ausencia de benzol no es posible mejorar el color de los alcohilbenzolsulfonatos ulteriores. Estos motivos hacen necesario, tal como se hace resaltar, elegir relaciones moleculares muy altas entre el benzol y el alcohilato.
- 10.
- 15.

- A la vista de este estado actual de la técnica, no era de esperar que pudiera refinarse con ventaja en ausencia de benzol otros alcohilbenzoles, que no fueran los ramificados.
- 20.

Ahora bien, ante la natural sorpresa, se ha comprobado que puede prescindirse del benzol si se emplean como hidrocarburos alcohilbenzoles de cadena recta.

- Por alcohilbenzoles de cadena recta deben entenderse los que en la cadena lateral lineal contienen de 8 a 16, con preferencia de 10 a 13, átomos de carbono. Estos compuestos se obtienen, de la manera en sí conocida, haciendo reaccionar, por ejemplo, cloruros de alcohol en presencia de cloruro de aluminio, o bien adicionando benzol a olefinas obtenidas mediante cracking o deshidrogenación de parafinas, o bien me-
- 25.
- 30.

376086



diante clorización deshidrogenante.

El ácido fluorhídrico se emplea en forma líquida. Debe estar ampliamente deshidratado, puesto que ello ofrece la ventaja de poder trabajar en aparatos baratos de acero al carbono.

5. Ahora bien, por otra parte se ha demostrado ser ventajoso para una buena separación de las fases, el que el ácido fluorhídrico tenga un pequeño contenido de agua, preferentemente de 0,01 a 10% y en especial de 0,1 a 0,2%.

10. El ácido fluorhídrico se emplea en una relación de peso con respecto al alcoholbenzol en bruto de, por lo menos, 0,05 : 1, convenientemente de 0,2 : 1 hasta 5 : 1 y de preferencia de 0,5 : 1 hasta 1 : 1.

15. Como temperatura para el proceso de mezcla, es apropiada la gama de por debajo y de por encima del punto de ebullición del ácido fluorhídrico. Especialmente indicadas son las de - 10 hasta 100°C. Se prefieren especialmente temperaturas de entre 20 y 35°C., puesto que en esta gama, comparada con temperaturas más bajas, el efecto de purificación es ya en extremo bueno, no originando tampoco la presión del vapor del HF gastos especiales de aparatos.

20. El tiempo de permanencia de la mezcla de ácido fluorhídrico-alcoholatado, no tiene influencia alguna sustancial en la calidad del producto refinado, que más bien viene determinada por el grado de mezcla de las fases heterogéneas.

25. Para mezclar el alcoholbenzol con el ácido fluorhídrico resulta apropiado, tratándose de un método discontinuo de trabajo, por ejemplo un recipiente de acero al carbono resistente a la presión, dotado de agitador.

30. También se puede trabajar de manera continua, por ejemplo, mezclando el alcoholbenzol y el ácido fluorhídrico íntimamente

376086



con ayuda de una bomba mezcladora de acero fundido o de acero al cromo-níquel, o bien utilizando uno o más inyectores para efectuar la mezcla, pudiendo el alcoholbenzol servir como agente propulsor.

5. Después de mezclarse, se conduce la mezcla de refinación a un recipiente separador, por ejemplo, una bombona separadora, donde tiene lugar una separación rápida y limpia de las fases.  
La fase superior, purificada, de alcoholbenzol se sigue tratando, para lo cual, por ejemplo, se extrae mediante destilación el ácido fluorhídrico residual, disuelto en el alcoholbenzol, utilizando para ello vapor de benzol recalentado y una columna de afinación; el benzol en sí puede entonces ser eliminado al vacío o mediante la insuflación de vapor de agua, a través de una torre de contacto montada a continuación, para evitar las altas temperaturas perjudiciales para el alcoholato.
10. El ácido fluorhídrico restante en el alcoholbenzol puede ser eliminado también ampliamente a 150 hasta 175°C., haciendo pasar para ello la fase orgánica a través de una torre de contacto que funcione bajo vacío, y volverlo a recuperar en un dispositivo de lavado montado a continuación y cargado con disolventes orgánicos (convenientemente sustancias empleadas para la alcoholación).
15. En el caso de que entonces fuera todavía necesario, se puede hacer seguir una neutralización del alcoholbenzol puro, mezclando para ello la fase orgánica con lejía de potasa, y secando después de la separación.
20. El ácido fluorhídrico separado, en su calidad de fase inorgánica inferior que contiene las impurezas disueltas, se libera mediante destilación de los residuos alquitranados, pudiendo entonces ser utilizado de nuevo.
- 25.
- 30.

376086



5. Por este método de trabajo se obtiene, por una parte, un alcoholbenzol refinado, claro e inodoro, cuya proporción de difenilalquenos y de dialcoholbenzoles no ha aumentado como consecuencia del proceso de refinación, y que después de la sulfonación con trióxido de azufre proporciona sulfonatos claros sin indeseables reacciones secundarias y sin necesidad de blanqueo, mientras que, por otra parte, se recupera también un ácido fluorhídrico deshidratado puro, que sirve para nuevas refinaciones.

10. Este procedimiento, por consiguiente, prescinde por completo de la utilización de benzol durante la fase de refinación.

Ahora bien, también se pueden mezclar directamente alcoholbenzol, ácido fluorhídrico y benzol y, una vez separadas las dos fases, seguir el tratamiento de la manera descrita antes.

EJEMPLO 19.

15. Un alcoholbenzol resultante de la alcoholación de benzol con una olefina lineal con 10 a 13 átomos de carbono, obtenida a través de la clorización deshidrogenante, se refina con ácido fluorhídrico. Las propiedades del n-alcoholbenzol sin tratar y tratado han sido reseñadas en la tabla. La refinación se lleva a cabo mezclando vigorosamente a 29°C., durante 5 minutos, partes en volumen iguales de alcoholbenzol y ácido fluorhídrico, al que se le han agregado 0,2% de agua. Después de separadas las dos fases se lava la capa de hidrocarburo superior a efectos de eliminar el ácido restante, y seguidamente se seca.

25. En comparación con el alcoholbenzol refinado, el producto de la refinación tiene las propiedades siguientes, que se caracterizan sobre todo por un mejor índice de bromo del alcoholato y un índice de color mucho mejor del sulfonato  $SO_3$  sin blanquear.

376086



T A B L A

		n-alcoholbenzol	
		sin tratar	tratado con HF
5.	Aspecto.	claro	sin variación
	Olor	ligeramente aromático	prácticamente inodoro
	Color según APHA	13	10
	Densidad a 20° C.	0.862	sin variación
10.	Índice de refracción a 20° C.	1,4855	sin variación
	Punto de anilina	14° C	sin variación
	Dialcoholbenzol	3%	sin variación
	Índice de bromo	0,2	0,01
	Análisis cromatográfico de gases		sin variación
15.	Análisis de ebullición a 760 Torr	285-305° C.	sin variación
	Índice de bromo del sulfonato en una solución acuosa de sulfonato al 5% (mg/yodo/100 ml), determinado colorimétricamente	20	0,7
20.	Composición (determinada cromatográficamente)		
	n-C10	5,7%	sin variación
	n-C11	45,0%	sin variación
	n-C12	36,0%	sin variación
	n-C13	13,8%	sin variación

Tal como puede apreciarse, habían mejorado sustancialmente por la refinación las propiedades a objetar.

25. La ventaja especial del procedimiento reivindicado radica en que, ante la natural sorpresa, resulta posible obtener de manera especialmente sencilla precisamente los n-alcoholbenzolsulfonatos exigidos por la técnica moderna y que, frente a los isómeros de cadena ramificada, se caracterizan por su exigida alta desintegrabilidad biológica, ya que ahora se facilita ya sustancialmente una 30. etapa hasta ahora costosa: la refinación previa a la sulfonación.

376086



EJEMPLO 2º.

- El proceso de refinación puede realizarse también en forma continua, para lo cual se mezclan íntimamente cantidades de volumen igual de alcoholbenzol y ácido fluorhídrico, al que se ha agregado 0,2% de agua, utilizando para ello una bomba mezcladora, cuyo caudal asciende a cinco veces la cantidad empleada. En un recipiente separador montado a continuación (tiempo de permanencia hora y media) se separa el alcoholato del ácido fluorhídrico. La fase orgánica que se caldea a 130°C. mediante un precalentador, se conduce a una columna de afinación, en la que se insufla vapor de benzol recalentado a 180°C. Con ello destilan el ácido fluorhídrico practicamente en su totalidad, y el benzol introducido, en un 40% aproximadamente, siendo la presión de 0,4 atmósferas manométricas y la temperatura del levigadero de 170°C. En una segunda columna instalada a continuación se extrae el benzol restante sin necesidad de intercambiadores adicionales de calor, por medio de destilación al vapor de agua, insuflado a 3 atmósferas manométricas, teniendo lugar la extracción a presión normal y en 1 a 2 vueltas. El producto del levigadero (125 a 150°C.) es conducido a una tercera columna en la que, bajo vacío, se extrae el agua disuelta, todavía a estas temperaturas, bajo presión normal.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Las propiedades del producto refinado son similares a las de la tabla del Ejemplo 1º.

25. EJEMPLO 3º.

- No tiene influencia alguna en la calidad del alcoholbenzol el que el benzol sea agregado inmediatamente a la fase de mezcla en una magnitud de 20% respecto al alcoholbenzol. El tratamiento ulterior se lleva a cabo entonces como en el Ejemplo 2º, si bien sin insuflación de vapor de benzol recalentado.
- 30.

376086



El producto refinado tiene las propiedades indicadas en la Tabla del Ejemplo 1º.

N O T A

- Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 19 05 071.6, depositada el 1º de Febrero de 1969, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:
5. 1.- Un procedimiento para la refinación de alcohol benzoles lineales, en el que el procedimiento para la refinación de hidrocarburos mediante la mezcla con ácido fluorhídrico líquido y separación de la fase inorgánica está caracterizado porque como hidrocarburos se emplean alcoholbenzoles de cadena recta.
  10. 2.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fluorhídrico es empleado en una cantidad de al menos 5% en peso, con relación al alcoholbenzol.
  15. 3.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el ácido fluorhídrico es empleado en una cantidad de 50 a 100% en peso, con relación al alcoholbenzol.
  20. 4.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido fluorhídrico contiene 0,01 a 10% de agua.
  25. 5.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones

376086



l.a 4, caracterizado porque el ácido fluorhídrico contiene 0.1 a 0.2% de agua.

5. 6.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones l.a 5, caracterizado porque la mezcla se lleva a cabo a - 10 hasta 100°C.

7.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones l.a 6, caracterizado porque la mezcla se lleva a cabo a 20 hasta 35°C.

10. 8.- Un procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones l.a 7, caracterizado porque el proceso de la mezcla se lleva a cabo en presencia de 5 a 300% en peso de benzol, con relación al alcoholbenzol.

9.- Un procedimiento para la refinación de alcoholbenzoles lineales.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 31 de Enero de 1970

CHEMISCHE WERKE HULS Aktiengesellschaft.

p. a.

p. p.

J. J. ISERN

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ