



31

405 121

P.- 51.683

Case: 1489

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:	C07C 11/04

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect  
Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Uni  
dos de América

por: UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE UNA PA  
RAFINA NORMAL SUSTITUIDA POR ARILO  
(Clase Internacional C10g C07c)

405121

31



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una parafina normal sustituida por arilo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un perfeccionamiento en un procedimiento para la preparación de una parafina normal sustituida por arilo, en el que una parafina normal es deshidrogenada utilizando un catalizador de deshidrogenación, la mezcla resultante de parafina normal y monoolefina es alcoholada con una corriente de un compuesto aromático monocíclico y una parafina normal, recuperada del afluente de alcoholación, y es reciclada a la reacción de deshidrogenación.

Uno de los problemas principales en los centros de población en todo el mundo es la eliminación de aguas residuales que contienen detergentes. Este problema de eliminación es especialmente engorroso en el caso de detergentes que tienen una estructura de alcoholarilo en la parte nuclear de la molécula del detergente. Estos detergentes producen espumas estables en aguas duras o blandas, en tan grandes cantidades que la espuma obstruye las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales, y frecuentemente surge en concentración suficiente para destruir las bacterias necesarias para una acción biológica suficiente en el tratamiento de las aguas residuales. Uno de los principales causantes de problemas de este tipo de detergente son los alcoholaril-sulfonatos, que, contrariamente a los

405121

31



jabones de ácidos grasos, no precipitan cuando se mezclan con agua dura que contiene iones de calcio o de magnesio. Además, como estos compuestos son sólo parcialmente biodegradables, el detergente permanece en disolución y es conducido a través de la instalación de tratamiento de aguas residuales en forma sustancialmente inalterada. Teniendo tendencia a formar espuma, especialmente cuando se mezclan con dispositivos aireadores y agitadores, grandes cantidades de este detergente son descargadas desde las instalaciones de digestión de aguas residuales a los ríos y corrientes, en los que la presencia continuada del detergente se pone de manifiesto por grandes bandas paralelas de espuma sobre la superficie de estas corrientes. Otros detergentes de este tipo causantes de problemas son los alcohil fenoles polioxialcoholados y las alcohilfenolpoliaminas oxialcoholadas. Estos mismos detergentes sintéticos interfieren también con el proceso anaerobio de degradación de otros materiales, tales como la grasa, y de este modo aumenta más la contaminación causada por los efluentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales que contienen estos detergentes. Estas disoluciones diluídas de detergentes entran con frecuencia en las corrientes de agua subsuperficial que alimentan capas subterráneas de agua de las que muchas ciudades obtienen su suministro de agua, y los detergentes de alcohilarilo alcanzan las tomas

405121

31



de suministro de agua para uso doméstico, para fábricas, hospitales y escuelas.

5 Se ha establecido que la biodegradabilidad del producto detergente final está determinada por el compuesto de arilalcoholo que se usa en la preparación del detergente. Más particularmente, se ha comprobado que estos detergentes son más fácilmente degradables por las bacterias de las aguas residuales si el sustituyente de alcoholo de cadena larga sobre el núcleo aromático es de una configuración sencilla de cadena recta. De hecho, el compuesto intermedio preferido, desde el punto de vista de la biodegradabilidad, es una parafina normal sustituida por arilo. Por consiguiente, se ha establecido un requerimiento sustancial para este tipo de hidrocarburo. Dado el hecho de que este tipo de hidrocarburo se prepara usualmente por una operación de alcoholación, comúnmente se denomina en la técnica como especie de "producto de alcoholación detergente" ó "producto de alcoholación lineal detergente"; por ejemplo alcoholbenceno lineal.

10  
15  
20 El producto alcoholado lineal detergente puede convertirse en una amplia variedad de detergentes, como es bien sabido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el producto de alcoholación detergente puede ser sulfonado y después neutralizado con una base alcalina adecuada, tal como hidróxido de sodio, para formar un tipo de detergente

405121

31



de alcoholaril-sulfonato (aniónico), que se usa ampliamente para fines domésticos, comerciales e industriales. El producto de alcoholación detergente puede convertirse también en un tipo de detergente no iónico nitrando el producto de alcoholación para formar un compuesto intermedio mononitrado en el núcleo, que por reducción produce la correspondiente alcoholarilamina. El radical amino se hace reaccionar después con un óxido de alcoholeno o una epíclorhidrina de alcoholeno para formar una alcohol-amina polioxialcoholada (que contiene desde 4 a aproximadamente 30 unidades de oxialcoholeno) que es un detergente altamente efectivo. Otra clase importante de detergentes preparados a partir del producto de alcoholación detergente son los derivados de fenol oxialcoholados en los que se prepara una base de alcoholifenol por alcoholación de un fenol. En la técnica son conocidos otros productos más que tienen una base de alcoholarilo, si bien los alcoholaril-sulfonatos constituyen la clase aislada mayor de productos tensioactivos que son sintetizados típicamente a partir de este producto de alcoholación detergente.

En respuesta a la demanda de este producto lineal de alcoholación detergente, la técnica ha encontrado un número de maneras de usar parafinas normales como fuente del sustituyente de alcoholeno de cadena recta sobre el núcleo de arilo. Un camino para llegar el producto de alcoholación

405121



detergente comprende la deshidrogenación catalítica selectiva de las parafinas normales a la correspondiente monoolefina normal que tiene el mismo número de átomos de carbono, seguida de la alcoholación de un compuesto aromático con la monoolefina normal resultante, usando un catalizador que actúa como ácido, para producir un hidrocarburo parafinico normal sustituido por arilo. La operación de deshidrogenación se aplica típicamente a parafinas normales que tienen aproximadamente 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono, para producir una monoolefina normal que tiene el mismo número de átomos de carbono. La operación de alcoholación tiene dos resultados; el primero, preparar el hidrocarburo de arilalcoholo deseado, y el segundo es facilitar la separación del producto de olefina de las parafinas normales que no han reaccionado que han pasado a la operación de alcoholación. En este procedimiento se emplea preferiblemente un catalizador de deshidrogenación que tiene una elevada selectividad para la producción de una monoolefina normal, con la capacidad complementaria de suprimir reacciones secundarias no deseadas, tales como la isomerización secundaria, ciclación, deshidrociclación, polimerización, craqueamiento, etc. de la cadena principal. Dado el hecho de que las consideraciones de equilibrio limitan necesariamente los niveles de conversión en la operación de deshidrogenación, las consideraciones económicas del

405121 31



procedimiento requieren que las parafinas normales que no han reaccionado sean recuperadas de la mezcla de reaccionantes y productos extraída de la operación de alcoholación, y recicladas a la reacción de deshidrogenación. Por ejemplo, los niveles típicos de conversión que se alcanzan de modo eficiente en la operación de deshidrogenación con un catalizador preferido están en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso de la parafina normal, dependiendo de la temperatura, de la presión, de la actividad del catalizador, etc. El procedimiento preferido es dejar que las parafinas que no han reaccionado atraviesen la zona de alcoholación (en la que no son alteradas sustancialmente), y separarlas de los productos de las reacciones de alcoholación por destilación fraccionada.

Un problema que se encuentra la técnica es que el catalizador utilizado para deshidrogenar la parafina normal a la correspondiente monoolefina normal sufre una desactivación. Esta desactivación requiere una mayor intensidad de reacción para mantener la conversión y/o la regeneración del catalizador. Ninguno de ambos métodos es deseable, porque la regeneración interrumpe la producción, y una mayor intensidad disminuye con frecuencia la selectividad. Por consiguiente, la técnica trata de descubrir las causas de la desactivación del catalizador para mejorar la economía de un procedimiento dado.

405121

31 A



Según ello, es un objeto de la presente invención proporcionar un perfeccionamiento en procedimientos para producir una parafina normal sustituida por arilo. Más particularmente, es un objeto de la presente invención proporcionar un perfeccionamiento en procedimientos para producir una parafina normal sustituida por arilo, en los que una parafina normal es deshidrogenada catalíticamente y el catalizador empleado sufre una desactivación a una velocidad excesiva.

10 La presente invención se refiere a un procedimiento en el que se emplea una combinación de deshidrogenación y alcoholación de una parafina normal, en el que las parafinas normales recuperadas de la operación de deshidrogenación y alcoholación son recicladas a la operación de deshidrogenación. Se ha descubierto que cantidades muy pequeñas de parafinas normales sustituidas por arilo en esta corriente de reciclaje de parafina normal inducen una desactivación excesiva del catalizador de deshidrogenación. Así pues, en esencia la presente invención reside en el descubrimiento de que si se hacen pasar cantidades muy pequeñas de aril-parafinas producidas en la zona de alcoholación a una zona de deshidrogenación catalítica, tiene lugar una desactivación excesiva del catalizador. La concentración correcta de aril-parafina es mantenida controlando las condiciones en la zona de separación que sigue a la zona de alcoholación,

405121 31 A



por medios muy conocidos por los expertos en la técnica, de modo que se hace pasar menos de 0,1% en peso de aril-parafinas a la zona de deshidrogenación.

5 Por lo tanto, en una realización, la presente invención se refiere a un perfeccionamiento en un procedimiento para la producción de una parafina normal sustituida por arilo, en que se ponen en contacto una parafina normal e hidrógeno con un catalizador de deshidrogenación en una zona de deshidrogenación, en condiciones suficientes  
10 para producir una monoolefina normal que tiene un número de átomos de carbono igual a la parafina precursora, en mezcla con la parafina normal. Preferiblemente, la parafina normal es una parafina de  $C_9-C_{15}$ , y al catalizador de deshidrogenación comprende alúmina que contiene aproximada  
15 mente 0,01% a aproximadamente 1,5% en peso de litio, aproximadamente 0,05% a aproximadamente 5% en peso de platino, y aproximadamente 0,01% a 1% en peso de arsénico. No obstante, la presente invención es aplicable particularmente a cualquier catalizador del tipo de platino-metal alcalino.  
20 La mezcla de monoolefina normal-parafina normal producida en la zona de deshidrogenación es puesta después en contacto con un catalizador de alcoholación, tal como fluoruro de hidrógeno, y un compuesto aromático monocíclico, preferiblemente benceno, en una zona de alcoholación, en condiciones suficientes para producir una parafina normal susti  
25



405121

tuída por arilo, en mezcla con compuesto aromático monocíclico y parafinas normales. Este efluente de la zona de alcoholilación es separado después en una zona de separación en condiciones suficientes para producir una corriente de

5 reciclo de parafina normal que contiene pequeñas cantidades de parafinas normales sustituidas por arilo, siendo reciclada esta corriente de reciclo de parafina normal a la zona de deshidrogenación, con lo que la parafina sustituida por arilo causa la desactivación del catalizador deshidrogenado. El perfeccionamiento particular comprende controlar las condiciones en la zona de separación de tal modo que la cantidad de parafina sustituida por arilo en el

10 reciclo de parafina es mantenida a un nivel tal que las parafinas que se hacen pasar a la zona de deshidrogenación contienen menos de 0,1% en peso de parafina sustituida por

15 arilo, disminuyendo así la velocidad de desactivación del catalizador de deshidrogenación en la zona de deshidrogenación. En una realización comercial típica, el efluente de la zona de alcoholilación es separado en una zona de fraccionamiento, y el reciclo de parafina normal es recuperado en

20 forma de una corriente de cabeza a partir de una columna de fraccionamiento en la que la parafina normal es separada de la parafina sustituida por arilo. La cantidad de parafina sustituida por arilo presente en el reciclo de parafina de cabezas es controlada manipulando la temperatura

25

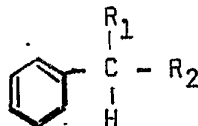
405121



del equipo de transferencia calorifica y la cantidad de re-  
flujo utilizada en la parte superior de la columna de frac-  
cionamiento. Por ejemplo, o bien bajando la temperatura  
del equipo de transferencia calorífica y/o aumentando la  
5 relación de reflujo a material de alimentación, puede dis-  
minuirse la cantidad de parafina sustituida por arilo en  
la corriente de reciclo de parafina.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 Tal como se usa en la Memoria, la frase "hidro-  
carburo parafínico normal sustituido por arilo" significa  
un alcano secundario sustituido por arilo que tiene dos  
grupos de alchilo de cadena recta sobre el átomo de carbo-  
no trisustituido resultante unido al núcleo de arilo; por  
15 ejemplo



donde  $R_1$  y  $R_2$  son grupos de alchilo normal. La frase "pa-  
20 rafina normal o hidrocarburos de cadena recta normales" se  
refiere a hidrocarburos que tienen sus átomos de carbono  
unidos en una cadena continua sin que haya unidos grupos  
intermedios ni ramificación.

25 Son materiales de alimentación adecuados las pa-  
rafinas normales que tienen al menos 9 átomos de carbono,

405121

31 A



y especialmente 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula. Son miembros representativos de esta clase el nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, y sus mezclas. Son de importancia particular para la presente invención las parafinas normales de aproximadamente 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono, ya que éstas producen monoolefinas que pueden utilizarse para fabricar detergentes que tienen superior biodegradabilidad y detergencia. Por ejemplo, una mezcla que contiene un conjunto variado de cinco homólogos, tales como de C<sub>10</sub> a C<sub>13</sub>, C<sub>11</sub> a C<sub>14</sub>, ó C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub>, proporciona un material de alimentación excelente. Además, se prefiere que la cantidad de hidrocarburos no normales presentes en esta corriente de parafina normal sea mantenida a bajos niveles. Así, se prefiere que esta corriente contenga más de 90 por ciento en peso de hidrocarburos parafínicos normales, consiguiéndose los mejores resultados a purezas en el intervalo de 96 a 98 por ciento en peso o más.

Puede emplearse cualquier fuente que contenga parafinas normales de C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> para proporcionar las parafinas normales utilizadas en la presente invención. Esta clase incluye, por ejemplo, una fracción, de intervalo de ebullición apropiado, del destilado de petróleo de destilación directa, los productos de una reacción de Fischer-



405121

Tropsch que incluyen hidrocarburos parafínicos en el intervalo de C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub>, los productos de hidrogenación de la polimerización de etileno que incluyen parafinas que tienen de 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y los ácidos grasos hidrogenados que por reducción completa producen hidrocarburos parafínicos que tienen configuraciones de cadena recta. La fuente más ampliamente disponible y preferida en general de parafinas normales en el intervalo de C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub> es una fracción de queroseno de intervalo de ebullición de aproximadamente 149°C a aproximadamente 260°C, y más preferiblemente la fracción de la misma que hierve desde aproximadamente 177°C a aproximadamente 232°C. En general, cuando se introducen en el procedimiento de la presente invención parafinas derivadas de destilados de hidrocarburos, se prefiere que la fracción sea tratada previamente en cualquier operación adecuada de tratamiento de hidrógeno, para la eliminación sustancial de compuestos sulfurosos y nitrogenados, con la consiguiente saturación de compuestos olefínicos. Así, un destilado de hidrocarburo introducido en un sistema de separación para la recuperación de parafinas normales será preferiblemente uno sustancialmente saturado y sustancialmente exento de nitrógeno y azufre.

Cuando se emplea un destilado derivado del petróleo, las parafinas normales tienen que separarse de una

31 72

405121

mezcla de hidrocarburos que contienen parafinas normales, isiparafinas y compuestos cíclicos. A causa del solapamiento en el punto de ebullición entre estas diversas especies, la destilación fraccionada no puede utilizarse de modo efectivo y tienen que emplearse agentes separadores que tienen capacidad para separar compuestos con base en la estructura de la cadena carbonada principal. Estos agentes son muy conocidos en la técnica, y se denominan tamices moleculares. Los tamices moleculares preferidos para este tipo de trabajo se identifican como un alúminosilicato metálico deshidratado que tiene una estructura de zeolita en los cristales de alúminosilicato y contienen poros de aproximadamente 5 unidades angstrom de diámetro de la sección transversal, que son de tamaño suficiente para permitir la entrada de compuestos parafínicos normales que tienen cuatro o más átomos de carbono, pero no son de tamaño suficiente para permitir la entrada de compuestos de cadena ramificada o cíclicos. Los constituyentes de metal de estas composiciones de zeolita están seleccionados típicamente de los metales alcalinotérreos, preferiblemente calcio o magnesio. Estos tamices moleculares son preparados típicamente por interacción de sílice, alúmina y una base alcalina y agua, formando un alúminosilicato zeolítico e hidratado de metal alcalino, que precipita de su disolución acuosa en forma de una masa de cristales finamente divididos.

405121

31



El derivado de metal alcalino obtenido, en forma de zeolita hidratada, es típicamente sometido después a cambio de iones con una sal de metal alcalinotérreo y deshidratado por calcinación para formar el tamiz molecular deseado.

5                    Este sistema de separación puede hacerse trabajar según principios de lecho alternado, en el que están dispuestas dos columnas de contacto individuales, cada una de las cuales tiene conectadas con ella conducciones independientes de entrada y salida. En una de las columnas se  
10                    efectúan la extracción de parafinas normales sustancialmente al mismo tiempo que se efectúan la regeneración de las partículas del tamiz y la recuperación de parafinas normales en la otra columna de contacto. En este modo de operación, la corriente que contiene parafina normal fluye, bien  
15                    hacia arriba o hacia abajo, a través de un lecho fijo de material de tamiz molecular, en el que los componentes de cadena relativamente recta entran en la estructura porosa de las partículas del tamiz molecular y son retenidos allí, atravesando el lecho los hidrocarburos no normales. Esta  
20                    operación es efectuada a presión atmosférica o superior y a una temperatura de aproximadamente 21°C a aproximadamente 149°C o superior, según el punto de ebullición de la corriente que contiene parafina normal. El lecho de tamices moleculares que está sobre la parte de recuperación de parafina normal del ciclo es puesto en contacto con un flúí-

25

405121

31



do de desplazamiento, que generalmente es una parafina normal que tiene peso molecular inferior que el hidrocarburo parafínico normal utilizado en la zona de hidrogenación que se describe más adelante, por ejemplo butano o pentano normal, para efectuar el desplazamiento de las parafinas normales pesadas del interior de los poros de los tamices moleculares. Las parafinas normales pesadas desplazadas salen de la columna y típicamente se hacen pasar a una columna de fraccionamiento, en la que cualquier fluido de desplazamiento es separado de las mismas. Los hidrocarburos parafínicos normales sustancialmente puros resultantes se hacen pasar después a la zona de la reacción de deshidrogenación.

En una realización preferida, el sistema de separación empleado separa continuamente hidrocarburo normal de hidrocarburos no normales, en una operación continua simulada según los principios dados en la Patente de los EE.UU. Nº 3.310.486, expedida a D.B. Broughton. En este sistema los tamices moleculares están dispuestos en una serie de zonas de extracción y, empleando un sistema de conmutación complicado, se simula el flujo en contracorriente de tamices moleculares con respecto a la corriente que ha de ser purificada. La característica clave de este sistema comprende un sistema de lechos múltiples con aberturas de entrada y salida que cambian constantemente, de modo que una parte del sistema está extrayendo constantemente parafinas nor-

405121

31



males al mismo tiempo que otra parte del sistema está sien  
do tratada para recuperar parafinas normales. Por consi-  
guiente, es esencialmente continuo el flujo de parafinas  
normales sustancialmente puras desde este sistema. Puede  
5 hacerse referencia a la Patente citada para ver detalles  
adicionales con respecto a los procedimientos exactos uti-  
lizados en la operación de este sistema sofisticado.

Los catalizadores adecuados para uso en la ope-  
ración de deshidrogenación de la presente invención  
10 comprenden en general uno o más componentes metálicos se-  
leccionados de los Grupos VI y VIII del Sistema Periódico  
de Elementos, y compuestos de los mismos. Estos cataliza-  
dores están generalmente en composición con un material de  
soporte que consiste en uno o más óxidos inorgánicos re-  
15 fractarios seleccionados del grupo de alúmina, sílice, óxi-  
do de zirconio, óxido de magnesio y óxidos refractarios si-  
milares. Es particularmente importante que el catalizador  
empleado en la zona de deshidrogenación no favorezca la  
isomerización de las parafinas normales o del producto ole-  
20 fínico resultante. Por consiguiente, el catalizador utili-  
zado se hace preferiblemente no ácido componiéndolo con  
uno o más metales alcalinos o metales alcalinotérreos, o  
compuestos de los mismos. Además, la conversión en la mo-  
noolefina deseada se aumenta cuando se emplean los metales  
25 nobles del Grupo VIII, prefiriéndose particularmente el

405121



platino. Un catalizador particularmente preferido para la  
operación de deshidrogenación comprende un componente de  
alúmina, un componente metálico del grupo del platino, y  
un componente de metal alcalino o alcalinotérreo o compues  
5 tos de los mismos, y un componente seleccionado del grupo  
que consta de arsénico, bismuto, antimonio, azufre, sele-  
nio, telurio y compuestos de los mismos.

El componente de alúmina de este catalizador de  
deshidrogenación preferido tiene generalmente una densidad  
10 aparente menor de aproximadamente 0,50 gramos/cc, con un  
límite inferior de aproximadamente 0,15 gramos/cc. Las ca-  
racterísticas de área superficial son tales que el diáme-  
tro medio de poros es de aproximadamente 20 a aproximada-  
mente 300 angstroms; el volumen de poro es de aproximada-  
15 mente 0,10 a aproximadamente 1,0 mililitro por gramo; y el  
área superficial es de aproximadamente 100 a 700 metros  
cuadrados por gramo. Esta alúmina puede fabricarse por  
cualquier método adecuado, incluyendo el conocido procedi-  
miento de fabricación de esferas de alúmina detallado en  
20 la Patente de los EE.UU. Nº 2.620.314.

El componente alcalino de este catalizador de  
deshidrogenación preferido está seleccionado tanto de los  
metales alcalinos, cesio, rubidio, potasio, sodio y litio,  
como de los metales alcalinotérreos, calcio, magnesio y es  
25 troncio, siendo el litio el componente alcalino preferido.

31 AGO. 1972

405121



El componente alcalino está presente en una cantidad, basada en metal elemental, de menos de aproximadamente 5% en peso del compuesto total, siendo el más preferido generalmente un valor en el intervalo de 0,01% a aproximadamente 1,5%. Además, el componente alcalino puede ser añadido a la alúmina de cualquier manera adecuada, especialmente en una disolución acuosa de impregnación del mismo. Son compuestos adecuados los cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos, carbonatos, etc., tales como el nitrato de litio, que puede añadirse bien antes o después de añadir los demás componentes, o durante la formación de la alúmina, por ejemplo al hidrosol de alúmina antes de que se forme el material de soporte de alúmina.

El componente metálico del grupo del platino está seleccionado generalmente del grupo del paladio, iridio, rutenio, rodio, osmio y platino, dando el platino los mejores resultados. Además, el catalizador puede contener un componente metálico del grupo IVA además del platino. Este componente se emplea en una concentración, calculada como metal elemental, de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 5% en peso del compuesto catalítico. Este componente puede componerse o mezclarse de cualquier manera adecuada con impregnación por un compuesto soluble en agua, tal como el ácido cloroplatínico, que es especialmente preferido.

El cuarto componente de este catalizador de des



31 AG



405121

fúrico de una concentración de aproximadamente 85% y preferiblemente más alta; el fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhidro, que generalmente no contiene más de 10% de agua; el cloruro de aluminio o bromuro de aluminio anhidros, preferiblemente en presencia del correspondiente halogenuro de hidrógeno; el trifluoruro de boro, con o sin adición de fluoruro de hidrógeno, y bien como tal o adsorbido sobre un soporte sólido, tal como una base inorgánica modificada con trifluoruro de boro; ácido fosfórico, que generalmente es depositado sobre un material de soporte o vehículo tal como kieselguhr, sílice hidratada, etc. y similares. El catalizador preferido para la presente invención es fluoruro de hidrógeno anhidro de una concentración de desde aproximadamente 90% o superior; otro catalizador preferido es el trifluoruro de boro antes mencionado.

Se encontrarán detalles referentes a la concentración, métodos de uso, etc. de estos catalizadores de alcoholación preferidos en las instrucciones de la Patente de los EE.UU. Nº 3.200.163, para el catalizador de trifluoruro de boro.

405121



DESCRIPCION DEL DIBUJO.

La utilización del material de alimentación de parafina normal, los catalizadores de deshidrogenación y los procedimientos de alcoholación descritos, se explican del mejor modo por referencia al diagrama de conjunto esquemático anexo, que ilustra la preparación del producto de parafinas sustituidas por arilo a partir de un material de alimentación parafínico normal, según los principios de la patente de Broughton. Como los detalles mecánicos y las configuraciones exactas del diagrama del proceso son muy conocidos para los expertos en la técnica, y no son esenciales para comprender la presente invención, se emplea un diagrama de tipo de conjunto.

Haciendo ahora referencia al dibujo, una corriente de parafina normal sustancialmente pura, que comprende 99% en peso de tetradecano normal, es introducida en el procedimiento por la conducción 1, y es mezclada con una corriente de tetradecano de reciclaje que entra por la conducción 14, y la corriente de parafina reunida resultante se hace pasar por la conducción 1 a la zona de deshidrogenación 2. También se introduce en la zona 2 una corriente de reciclaje de hidrógeno que entra por la conducción 5, que contiene hidrógeno sustancialmente puro en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 moles de

31 AG



405121

hidrógeno por mol de parafina introducida en la zona, 2 y preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 15 moles de hidrógeno por mol de parafina normal.

5 En algunos casos es ventajoso emplear un diluyente tal como el agua, vapor de agua, metano, dióxido de carbono, benceno, etc., en una o más de las corrientes que entran en la zona 2, para controlar el calor de reacción en la misma, para ajustar la presión parcial de uno o más de los reaccionantes cargados en la misma, o para mantener la actividad del catalizador usado en la misma. Un procedimiento preferido, por ejemplo, con el catalizador de deshidrogenación preferido anteriormente caracterizado, es saturar al menos una parte de la corriente entrante de hidrógeno con agua, antes de su introducción en la zona 2.

15 El cualquier caso, la zona 2 contiene un lecho fijo del catalizador de deshidrogenación preferido, que en este caso comprende aproximadamente 0,75% en peso de platino, aproximadamente 0,50% en peso de litio, en combinación con un material de soporte de alúmina que consta de esferas de 1,6 mm. y que tiene aproximadamente 0,3 átomos de arsénico por cada átomo de platino. Las corrientes de hidrógeno y de parafina normal que entran en la zona 2 de deshidrogenación han de ser mezcladas antes de su entrada en esta zona. Además, ambas corrientes son calentadas por  
20  
25 medios de calentamiento, que no se muestran, hasta la



405121

temperatura de conversión deseada, que para el catalizador de deshidrogenación preferido está comprendida entre aproximadamente 399°C y aproximadamente 593°C, y preferiblemente aproximadamente 427°C a aproximadamente 538°C. De modo similar, la presión en el interior de la zona 2 de deshidrogenación es mantenida en el intervalo de aproximadamente 0,7 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos a aproximadamente 7 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos, obteniéndose los mejores resultados en el intervalo de 1,05 a aproximadamente 2,8 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos. De igual modo, en esta zona de deshidrogenación se utiliza una velocidad espacial horaria de líquido, basada en la corriente de parafina combinada, de desde aproximadamente 10 h.<sup>-1</sup> a aproximadamente 40 h.<sup>-1</sup>.

La función de la zona 2 de deshidrogenación es convertir selectivamente la parafina normal introducida en la misma en monoolefinas normales que tienen el mismo número de átomos de carbono. Aunque la clase preferida de catalizador es capaz de efectuar esta conversión a selectividades tan elevadas como de 95% a 98%, hay una cantidad muy pequeña de productos secundarios que se forman simultáneamente. En el caso en que el material de carga es tetradecano normal, el producto principal es tetradecano normal y los productos secundarios son típicamente dienos conjugados de C<sub>14</sub>, isómeros de C<sub>14</sub>, naftenos, compuestos aromáticos, parafinas y olefinas de peso molecular inferior, etc.

31 AGO



405121

De la zona 2 se descarga una mezcla de hidrógeno e hidrocarburos a través de la conducción 3, y se hace pasar a través de medios condensadores, que no se muestran, en los que la temperatura de la mezcla es reducida a aproximadamente 38°C. La mezcla enfriada resultante es introducida después en la zona de separación 4, en la que se separa una fase gaseosa rica en hidrógeno de una fase líquida rica en hidrocarburos. La fase gaseosa rica en hidrógeno es extraída de la zona 4 por medio de la conducción 5, y reciclada a través de medios de compresión, que no se muestran, para suministrar hidrógeno a la zona de deshidrogenación 2. Además, el hidrógeno en exceso producido por la reacción de deshidrogenación es descargado a través de la conducción 15 durante la marcha del procedimiento, con el fin de mantener el control de presión en el interior de la zona 2. De modo similar, la conducción 15 puede usarse durante las operaciones de arranque o puesta en marcha para introducir hidrógeno en el circuito de hidrógeno.

La fase líquida rica en hidrocarburos es descargada de la zona de separación 4 y hecha pasar por la conducción 6 a la zona de alcoholación 7. En general, se prefiere someter esta corriente, antes de su entrada en la zona 7, a una operación adecuada que tiene como fin extraer agua de esta corriente si aquélla ha sido añadida al material de alimentación de la zona 2, y para extraer hidrocarburos.



405121

buros más ligeros que  $C_{14}$ , producidos por un grado pequeño de craqueado de los  $C_{14}$  en la zona de deshidrogenación 2.

5 También se introduce en la zona de alcoholación  
7 un compuesto aromático monocíclico, que entra en el procedimiento a través de la conducción 13. Parte del compuesto aromático monocíclico introducido en la zona 7 es una corriente 12 de reciclaje, cuyo origen será discutido más adelante. En general puede usarse cualquier compuesto aromático monocíclico alcoholable en el procedimiento de la  
10 presente invención, siempre que sea posible separarlo de la corriente de parafina normal por destilación fraccionada. Son ejemplos típicos de esta clase el benceno, tolueno, xileno, atilbenceno, metiltilbenceno, dietilbenceno,  
15 fenol, mononitrobenceno, etc. El compuesto aromático monocíclico preferido es el benceno.

En la zona de alcoholación 7, el compuesto aromático y la fase líquida rica en hidrocarburos, procedente de la zona de separación 4, son puestos en contacto con un catalizador de alcoholación, que preferiblemente es fluoruro de hidrógeno. Se entiende que estas corrientes pueden ser introducidas simultáneamente, o en mezcla entre sí, o el compuesto aromático puede ser puesto en contacto con el catalizador de alcoholación, y después se efectúa la adición al mismo de la corriente rica en hidrocarburos. La  
20  
25



31 100-1972

405121

proporción molar de compuestos aromáticos a la monoolefina  
contenida en la corriente de hidrocarburos se mantiene en  
general por encima de las proporciones equimoleculares,  
preferiblemente desde aproximadamente 2:1 a aproximadamen-  
5 te 30:1, con el fin de minimizar la polialcoholación de  
los compuestos aromáticos y la polimeración de la olefina.

En la zona de alcoholación 7, los reaccionantes  
son mantenidos en contacto con el catalizador de alcoholila-  
ción durante un período de reacción de aproximadamente 5 a  
10 100 minutos, dependiendo el tiempo exacto de contacto de  
un número de factores tales como el tipo de reaccionantes,  
el catalizador, la temperatura, etc. La temperatura mante-  
nida en esta zona está en el intervalo de aproximadamente  
-18°C a aproximadamente 93°C, y preferiblemente desde apro-  
15 ximadamente 21°C a aproximadamente 65,5°C. De igual modo,  
se emplea generalmente una presión suficiente para mante-  
ner al catalizador y los reaccionantes en fase líquida.

Después de la reacción de alcoholación, una  
mezcla de hidrocarburos que comprende los productos de la  
20 reacción de alcoholación en combinación con los hidrocarburo  
s introducidos en la misma que no han reaccionado, es  
descargada a través de la conducción 8 y hecha pasar al  
sistema de fraccionamiento 9. En el caso preferido, en el  
que el catalizador de alcoholación es fluoruro de hidróge-  
25 no, el afluente de la zona de alcoholación 7 se hace pasar



# 405121

primero o una zona separadora, en la que se separa una fase ácida de una fase de hidrocarburos. La fase de hidrocarburos se hace pasar después a una columna de rectificación, en la que es desprovista del fluoruro de hidrógeno restante, y la fase de hidrocarburo resultante, exenta de fluoruro de hidrógeno, es introducida después en el sistema de fraccionamiento 9.

En general, el sistema de fraccionamiento 9 puede comprender cualquier batería de columnas de fraccionamiento diseñadas para separar el hidrocarburo introducido en las mismas en una fracción rica en compuestos aromáticos monocíclicos, una fracción rica en parafina normal, una fracción de parafina normal sustituida por arilo, y una fracción de producto pesado de alcoholación. Preferiblemente, el sistema comprende tres columnas de fraccionamiento, estando diseñada la primera para separar compuestos aromáticos monocíclicos de los hidrocarburos introducidos en la misma. En un caso preferido, en el que ha sido alcoholado benceno, esta columna está proyectada para separar el benceno en exceso de las mezclas de hidrocarburos retiradas de la zona de alcoholación 7. La fracción rica en benceno recuperada resultante es, preferiblemente, reciclada después a la zona de alcoholación, a través de la conducción 12. Las colas de esta columna de benceno se hacen pasar después a través de medios de tratamiento, que no se mues-



# 405121

tran en el dibujo anexo, en los que son extraídos sustan-  
cialmente los fluoruros de alcoholo, por ejemplo por con-  
tacto con alúmina. Las colas tratadas procedentes de la  
columna de benceno se introducen después en una columna  
5 de parafina normal, en la que se recupera como cabezas una  
fracción rica en parafina normal, en este caso principal-  
mente una fracción de  $C_{14}$ , y se hace pasar de nuevo, por  
la conducción 14, a la zona de deshidrogenación 2. Las co-  
las de la columna de parafina se llevan después a una co-  
10 lumna de producto de alcoholación detergente, en la que el  
producto de alcoholación detergente es recuperado como ca-  
bezas por la conducción 10, con una cantidad pequeña de  
producto de alcoholación pesado, que típicamente compren-  
de difenilalcanos, dialcoholindanos, etc., que son recupe-  
15 rados como colas a través de la conducción 11. Este pro-  
ducto de alcoholación pesado es fundamentalmente conse-  
cuencia de los dienos producidos como producto secundario  
en la zona 2 y de la alcoholación de un mol de benceno  
con dos moles de monoclefinas normales de  $C_{14}$ .

20 Se ha comprobado que si la parafina normal re-  
ciclada a la zona de deshidrogenación 2 contiene lo que  
parecen ser cantidades relativamente insignificantes de  
parafinas normales sustituida por arilo, tiene lugar un  
deterioro excesivo del catalizador de deshidrogenación.  
25 Más particularmente, si la cantidad de parafinas normales



# 405121

sustituídas por arilo en esta corriente de reciclo excede de un nivel tal que la carga total de parafina normal introducida en la zona de deshidrogenación sobrepasa el 0,1% en peso aproximadamente, tiene lugar una desactivación ex  
5 cesiva del catalizador. Por consiguiente, el contenido de aril-parafina de la carga total de parafina normal introdu  
cida en la zona de deshidrogenación 2 ha de mantenerse por debajo de 0,1% en peso. Como en una realización comercial  
típica la relación de material de reciclo a material de ali  
10 mentación de nueva aportación puede variar entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 9:1, la cantidad de parafina normal sustituida por arilo en el reciclo puede exceder li  
geramente el límite de 0,1%, ya que un material de alimentación de nueva aportación típico está exento de estos  
15 compuestos perjudiciales. No obstante, para asegurar una operación estable segura, de modo que los ligeros desarreglos en el sistema de fraccionamiento no se hagan críticos, la práctica es controlar el reciclo a aproximadamente el nivel de 0,1%, asegurando con ello menos de 0,1% de aril  
20 parafina en el material de alimentación de la zona de deshidrogenación.

Aunque las parafinas normales sustituidas por arilo presentes en el reciclo de parafina normal podrían extraerse por medios muy conocidos para los expertos en  
25 la técnica, es más práctico controlar cuidadosamente las

31 AG



405121

condiciones utilizadas en la zona de separación en la que las parafinas de reciclaje son separadas del producto de alcoholación. Como en una situación comercial típica, esta separación es efectuada por medio de una destilación fraccionada, la cantidad de parafinas normales sustituidas por arilo, tomada en cabezas en mezcla con el reciclaje de parafina normal cuando la parafina normal es separada del producto de alcoholación de aril-parafina, es controlada fácilmente en una columna de fraccionamiento adecuadamente diseñada, por medio de una manipulación adecuada, bien en la temperatura del equipo de transferencia calorífica en la proporción de reflujo a material de alimentación, o en las dos cosas en combinación, de manera muy conocida para los expertos en la técnica. Por ejemplo, en una operación comercial, cuando la cantidad de aril-parafina excedía de 0,1%, aumentando la proporción de reflujo a material de alimentación desde 0,25:1 a 0,5:1 se disminuyó el contenido de aril parafina a menos de 0,1%. De modo similar, la disminución de la temperatura del equipo de transferencia calorífica podría conseguir el mismo resultado.

Para ilustrar una operación comercial típica se presenta la siguiente realización ilustrativa. El material de alimentación utilizado es una corriente que contiene parafina normal de  $C_{10}$  a  $C_{14}$ , que tiene un punto inicial de ebullición de  $188^{\circ}C$  y un punto final de ebullición de  $223^{\circ}C$ ,



405121

y que contiene 6,4% en peso de n-C<sub>10</sub>, 41,6% en peso de n-C<sub>11</sub>, 41,2% en peso de n-C<sub>12</sub>, 8,7% en peso de n-C<sub>13</sub> y 0,4% en peso de n-C<sub>14</sub>. Por tanto, esta corriente es de 98,3% en peso de parafina normal. Los resultados de un análisis de espectrometría de masas indican que el material  
5 restante es fundamentalmente parafinas monocíclicas y parafinas dicíclicas con menor cantidad de compuestos aromáticos. Además, este material de alimentación contiene 0,1 ppm. en peso de azufre y 4,3 ppm. en peso de nitrógeno.

10 El catalizador usado en la zona de alcoholación 7 es un compuesto de alúmina con platino, litio y arsénico. Está fabricado por el procedimiento dado en la Patente de los EE.UU. Nº 3.291.755. Un análisis químico muestra que contiene, en peso, 0,76% de platino, 0,074% de arsénico y  
15 0,495% de litio, todos calculados como elementos. Está presente en esta zona en forma de un lecho fijo de esferas de un diámetro de 1,6 mm.

El catalizador usado en la zona de alcoholación 7 es una disolución de ácido fluorhídrico de 95% en peso  
20 sustancialmente anhidro.

El material de alimentación entra en el procedimiento por la conducción 1, y es mezclado con una corriente de reciclaje de parafina procedente de la conducción 14, en una proporción de aproximadamente 6 volúmenes de corriente de reciclaje por volumen de material de alimentación  
25

405121

31



de nueva aportación. La mezcla resultante, que contiene aproximadamente 0,08% de n-parafina sustituida por arilo, es unida después a una corriente de recicló rica en hidrógeno suministrada en una cantidad suficiente para proporcionar aproximadamente 10 moles de H<sub>2</sub> por mol de hidrocarburo contenido en la mezcla. La corriente combinada es ca-  
5 lentada después por medios de calentamiento adecuados hasta una temperatura en el intervalo de 454°C a aproximadamente 510°C, siendo aumentada continuamente la temperatura exacta seleccionada en este intervalo, con el fin de  
10 mantener un nivel de conversión de 10% en peso de la parafina normal que entra en la zona 2. La mezcla calentada resultante de hidrocarburos e hidrógeno se hace pasar después a la zona de deshidrogenación 2, que contiene el le-  
15 cho fijo de catalizador de deshidrogenación, a una velocidad de carga correspondiente a una VEHL (velocidad espacial horaria de líquido) de aproximadamente 30 h.<sup>-1</sup>, basada en la mezcla total cargada. La zona 2 se hace funcionar a una presión de aproximadamente 2,45 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos.  
20

El efluente total de la zona es retirado por la conducción 3, enfriado a aproximadamente 26,7°C, e introducido en la zona de separación 4. Una fase gaseosa rica en hidrógeno es descargada de la zona 4 a través de la  
25 conducción 5, y una parte de la misma se devuelve de nue-

405121



vo a la zona 2, a través de medios compresores adecuados. De la zona 4 se descarga una fase de hidrocarburo líquida a través de la conducción 6 que es secada y desprovista por destilación de productos craqueados, e introducida en  
5 la zona de alcoholilación 7.

En la zona de alcoholilación 7, la fase de hidrocarburo líquida es mezclada con benceno, que entra en la zona de alcoholilación 7 por la conducción 13, en una cantidad de aproximadamente 10 moles de bencenos por mol de monoolefina normal. La mezcla hidrocarbonada resultante es mezclada después con fluoruro de hidrógeno anhidro en una proporción de aproximadamente 2 volúmenes de FH por volumen de mezcla de hidrocarburos. La zona de alcoholilación 7 se hace funcionar a una temperatura de 37,7°C, una presión de 17,4 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos y un tiempo de permanencia de  
10 aproximadamente 20 minutos. La zona de alcoholilación 7 está provista también de medios de enfriamiento adecuados para extraer calor de la reacción exotérmica que tiene lugar en ella.  
15

El efluente de la zona de alcoholilación se hace pasar después a una zona de separación, que no se muestra en el dibujo anexo, en la que se separa una fase ácida de una fase de hidrocarburo. La fase ácida es reciclada dentro de la zona 7, con extracción periódica del material  
20 de lodos ácidos que se acumula en ella. La fase de hidro-  
25

405121



carburo se hace pasar después por la conducción 8 a un sistema de fraccionamiento 9. En el sistema de fraccionamiento 9 se separa primero benceno en cabezas de la mezcla de hidrocarburos introducida en el mismo. La fracción de benceno separada es reciclada después por la conducción 12 a la zona de alcoholación. Las colas de la columna de benceno se introducen en una zona de tratamiento con alúmina en la que se extraen los fluoruros de alcohol, y la mezcla de hidrocarburos resultante, exenta de fluoruros de alcohol, es fraccionada de nuevo en una fracción de cabeza que contiene parafina normal, con un contenido de aproximadamente 0,1% de parafinas sustituidas por arilo, que es reciclada por la conducción 14 a la zona de deshidrogenación 2, una fracción de parafina normal sustituida por fenilo, que es recuperada a través de la conducción 10, y una fracción de producto pesado de alcoholación, que sale del proceso por la conducción 11.

#### EJEMPLO

El ejemplo siguiente se presenta para ilustrar la importancia de reducir, si no eliminar, la cantidad de parafina normal sustituida por arilo que se hace pasar a una zona de deshidrogenación catalítica. En este ejemplo se efectuaron dos experimentos independientes pero iguales, Experimentos A y B, cada uno de ellos a una presión de salida del reactor de 2,1 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos, una VEHL de



405121

de  $32,0 \text{ h.}^{-1}$ , una proporción de hidrógeno a material de alimentación de hidrocarburos total de 8:1, y un contenido de agua de 2000 ppm. en peso en el material de alimentación de hidrocarburos. El catalizador usado en cada experimento era de la composición indicada en la anterior realización ilustrativa. El material de alimentación de hidrocarburos utilizado en el Experimento A estaba exento de parafinas sustituidas por arilo, y contenía 98,5% en peso de parafinas normales de  $C_{10}-C_{15}$ . En el experimento B, se añadió 0,5% en peso de parafinas de  $C_{16}-C_{21}$  sustituidas por arilo al material de alimentación empleado en el Experimento A. En cada experimento en hidrocarburo fué tratado a temperaturas variables de entrada en el reactor. El efluente del reactor fué enfriado y el producto líquido resultante fué analizado, utilizándose el % en peso de olefina normal en el efluente del reactor como indicación de la actividad del catalizador.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla siguiente:

22.8.72

405121



Período	Horas en funcionamiento	Temp. °C	% en peso de olefina normal en el efluente del reactor		
			Experim. A	Experim. B	
	1	4-8	460	7,1	7,2
5	2	8-12	"	7,3	7,2
	3	12-16	"	7,2	7,4
	Promedio, período 1-3"			7,2	7,3
	5	20-26	465	8,0	8,1
	9	44-50	"	7,3	7,9
10	13	68-74	"	7,5	7,4
	17	92-98	"	8,0	7,3
	21	116-122	"	7,9	7,2
	26	146-152	"	8,1	7,0
	Promedio, períodos 5-26"			7,8	7,5
15	28	158-164	470	8,9	7,5
	30	172-176	"	-	7,3
	32	182-188	"	9,1	7,4
	Promedio, períodos 28-32"			9,0	7,4
	34	194-200	475	9,3	8,4
20	37	212-218	"	9,4	-
	38	218-223	"	-	8,0
	42	242-248	"	9,5	7,9
	Promedio, períodos 34-42"			9,4	8,1

De los datos presentados en la tabla anterior se deduce el efecto perjudicial de pequeñas cantidades de

405121



5 aril-parafinas en la actividad de un catalizador de deshidrogenación. Por ejemplo, al cabo de aproximadamente 250 horas (10 días aproximadamente), la actividad del catalizador en el Experimento A (sin aril-parafinas) era más de 16% más alta que la actividad del catalizador en el Experimento B (con 0,5% de aril-parafina). Son observables diferencias apreciables de actividad dentro de las 100 primeras horas (aproximadamente 4 días). Los resultados similares obtenidos trabajando con menores cantidades de aril-parafinas en el material de alimentación indicaron que para una operación dada sea comercialmente factible, la cantidad de parafinas normales sustituidas por arilo en el material de alimentación total en una zona de deshidrogenación tiene que mantenerse por debajo de aproximadamente 0,1% en peso. Estas aril-parafinas perjudiciales son las aril-parafinas formadas por alcoholación de monoolefinas en el intervalo de  $C_9-C_{20}$ , y están en el intervalo de  $C_{15}-C_{26}$ .

10  
15  
20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de Julio de 1.971, bajo el número 166.141, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de

*Rey*

405121

31 AGO



Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento mejorado para la obtención de una parafina normal sustituida por arilo en el que (i) una parafina normal e hidrógeno son puestos en contacto con un catalizador de deshidrogenación en una zona de deshidrogenación, en condiciones suficientes para producir una monoolefina normal que tiene un número de átomos de carbono igual a la parafina precursora en mezcla con la parafina normal; (ii) la mezcla de monoolefina normal parafina normal es puesta en contacto con un catalizador de alcohilación y un compuesto aromático monocíclico en una zona de alcohilación, en condiciones suficientes para producir una parafina normal sustituida por arilo en mezcla con compuesto aromático monocíclico y parafina normal; (iii) la mezcla de parafina normal sustituida por arilo, compuesto aromático monocíclico y parafina normal es separada en una zona de separación, en condiciones suficientes para proporcionar una corriente de reciclado de parafina normal que contiene pequeñas cantidades de parafina normal sustituida por arilo; y (iv) la corriente de reciclado de parafina normal es reciclada a la zona de deshidrogenación, con lo que la parafina sustituida por arilo causa la desactivación del catalizador de deshidrogenación, caracterizado porque la mejora comprende controlar de tal modo las condi

*Rey*



405121

ciones en la zona de separación que la proporción de parafina sustituida por arilo en el reciclo de parafina es mantenida a un nivel tal que la parafina que se hace pasar a la zona de deshidrogenación contiene menos de 0,1% en peso de parafina sustituida por arilo, disminuyendo así la velocidad de desactivación del catalizador de deshidrogenación.

5                    2.- Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que la parafina normal contiene aproximadamente 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

10                   3.- Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático monocíclico comprende benceno.

15                   4.- Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático monocíclico comprende benceno, tolueno, un xileno, etilbenceno, un metil-etilbenceno, fenol, un dietilbenceno ó mononitrobenceno.

20                   5.- Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que el catalizador de deshidrogenación comprende un soporte de alúmina que contiene un primer componente seleccionado del grupo que consta de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y sus compuestos; un segundo componente seleccionado del grupo que consta de arsénico, bismuto, antimonio, azufre, selenio, telurio, y sus compuestos; y un componente metálico del grupo del platino.

25                   6.- Procedimiento mejorado según la reivindicación

*Pej*

405121

31 AG



5 ción 1, en el que el catalizador de deshidrogenación comprende alúmina que contiene aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1,5% en peso de litio, aproximadamente 0,05% a aproximadamente 5% en peso de platino, y aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% en peso de arsénico.

7.- Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático monocíclico es benceno y la parafina normal contiene de 9 a 15 átomos de carbono.

10 8.- Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que la zona de separación es una zona de destilación fraccionada que contiene un equipo de transferencia calorífica y una corriente de reflujo de cabeza, y en los que la temperatura del equipo de transferencia de calor y la proporción de reflujo utilizados son manipulados para controlar la proporción de parafina sustituida por arilo en el reciclo de parafina.

15 9.- Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que el catalizador de alcoholación es fluoruro de hidrógeno.

20 10.- Un procedimiento mejorado para la obtención de una parafina normal sustituida por arilo.

25 *De* Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

31



405121

Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

*Rg*

Madrid, 31 AGO. 1972

P.A.

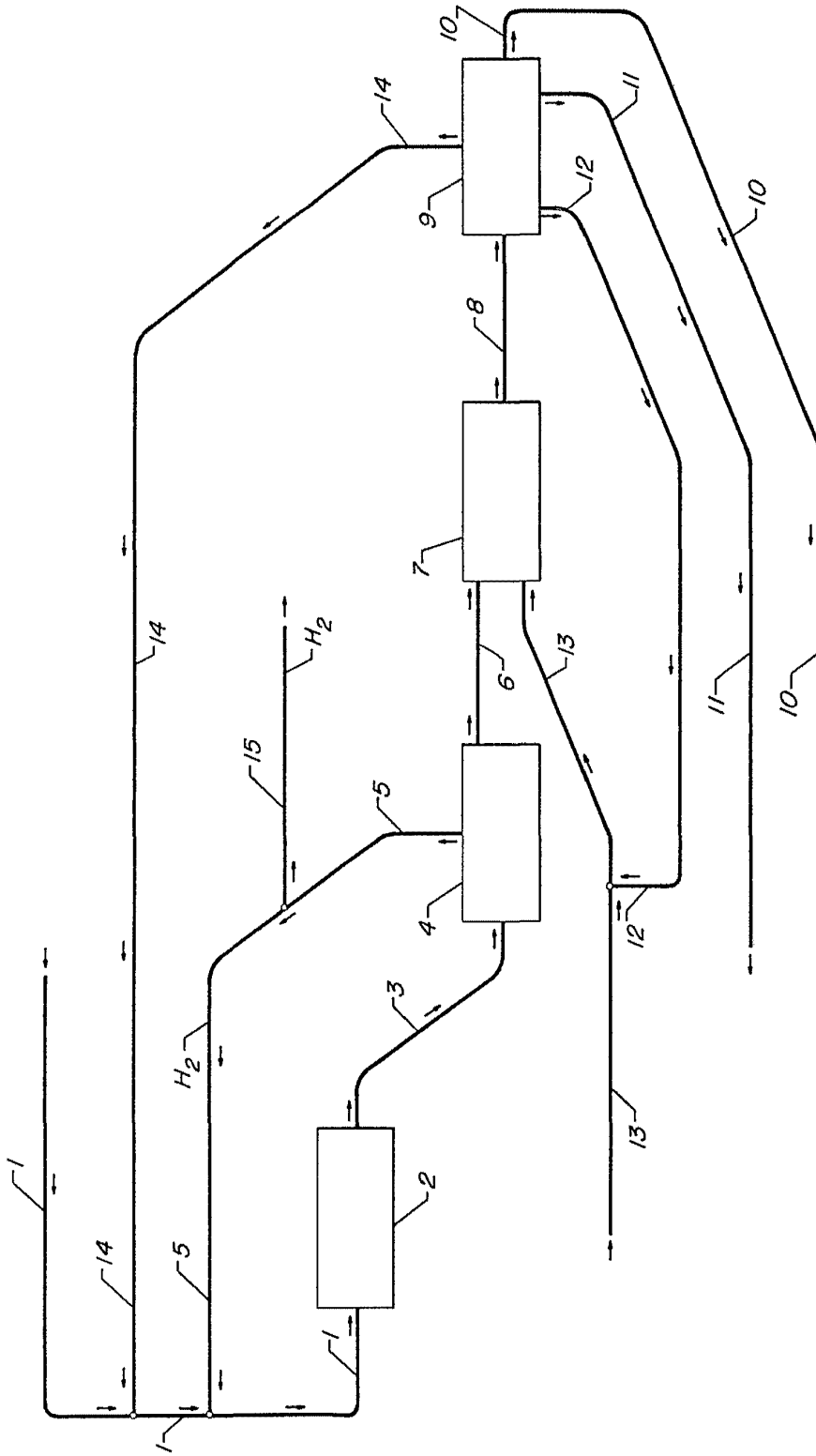
Alberio de Elizaburu  
Por Poder *Alberio*

22.8.72

M.A.M.

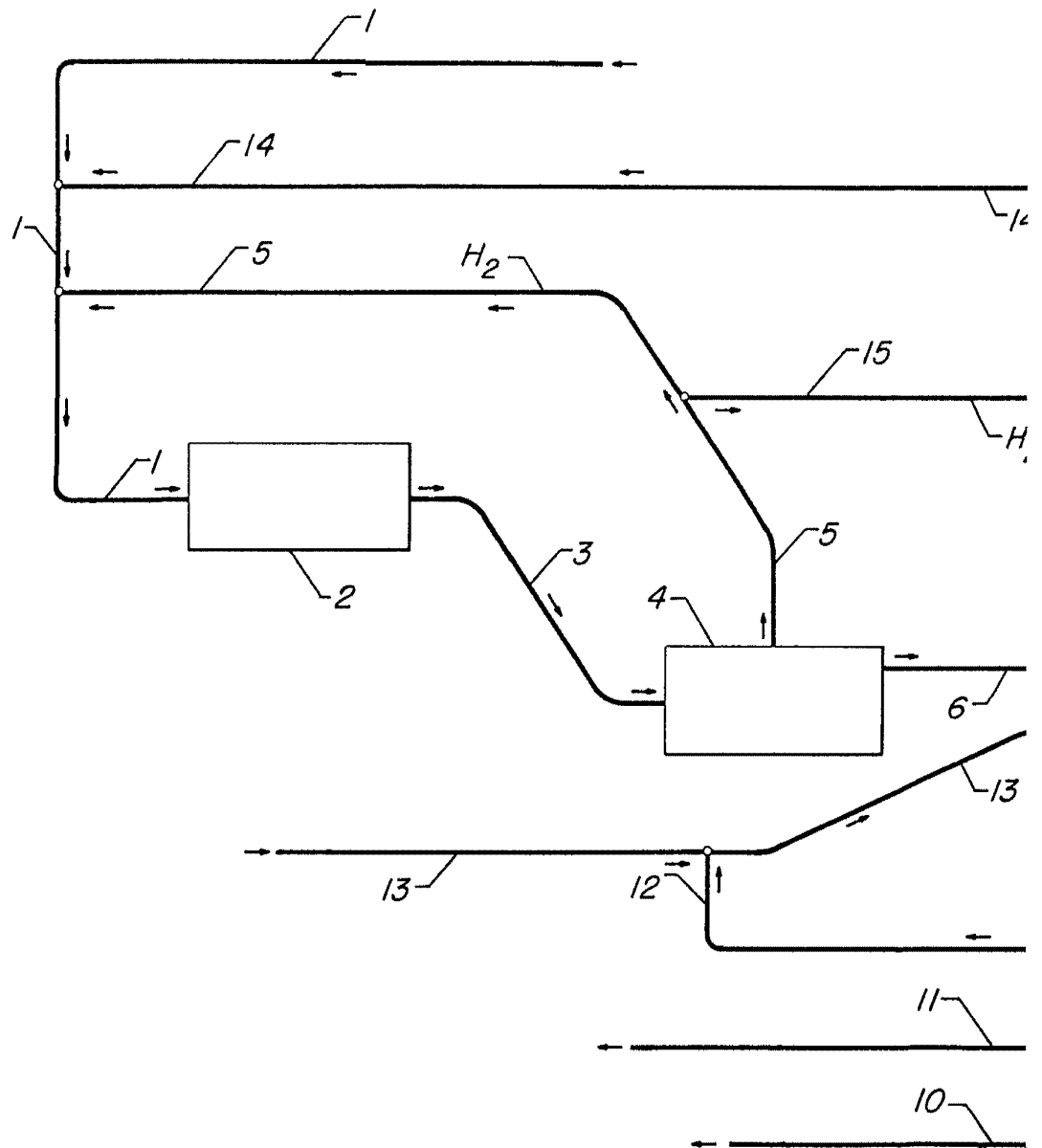
405121

405121 21 AGO 1953

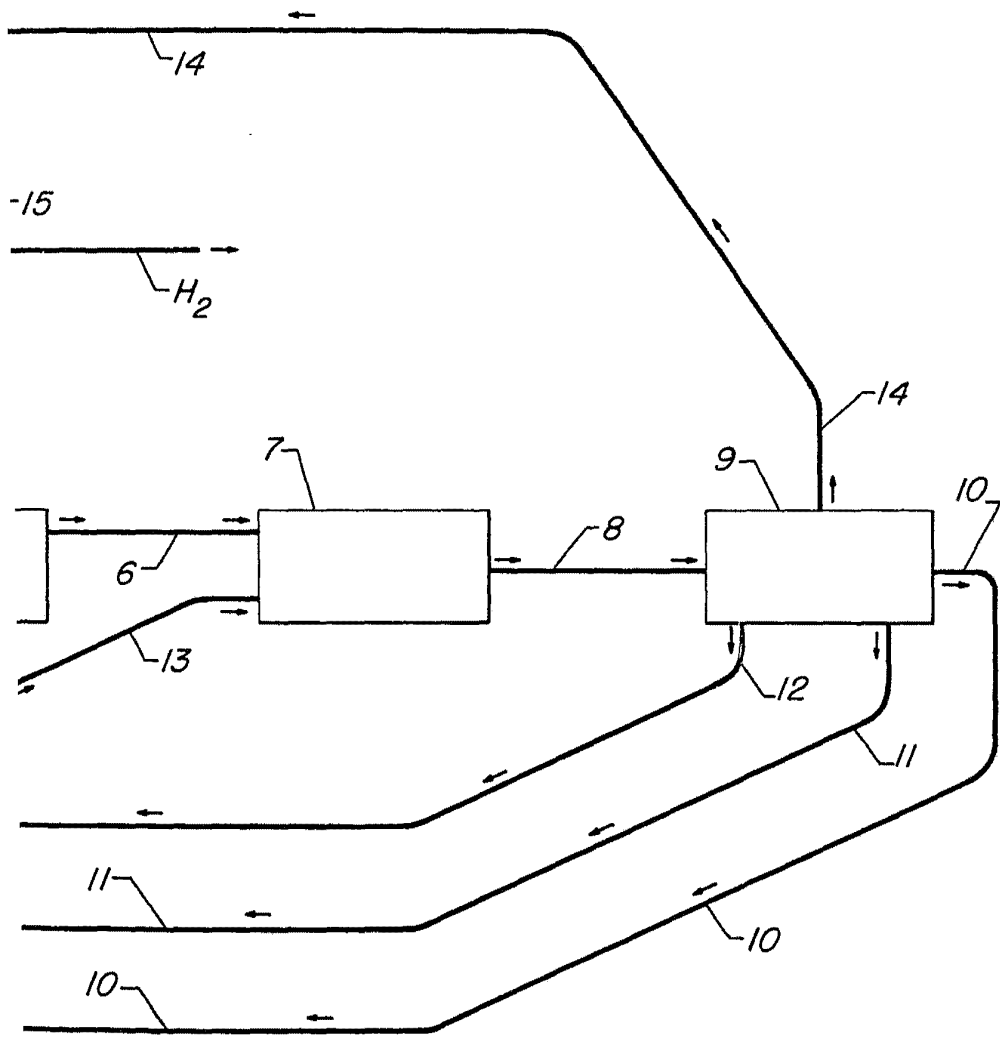


Alberto da Figueiredo  
Per Fodato

4,251,211



405121 81 AGO



Alberto de Elzaburu  
Por Poder  
*[Signature]*