

Int. Cl. C07B

1976

Ref/. D.73,234-FB

21 MAYO 1976



20

CONCEDIDA

Nº 426.285

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, New York

N.Y. 10017 U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION  
DE UNA COMPOSICION DE HIDROCARBURO  
ALQUILADO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 359.941 del 14.5.73  
Pat. " " n.º 371.008 " 18.6.73



1           Esta invención se refiere a un procedimiento de alqui-  
lación mejorado. En particular, esta invención se refiere a  
una reacción catalizada con ácido donde se hace reaccionar  
5           un hidrocarburo alquilable con una olefina para formar, con-  
venientemente, el aducto 1:1 de estas sustancias reaccionan-  
tes. Más especialmente, esta invención se refiere a una reac-  
ción catalizada con ácido de hidrocarburos isoparafínicos con  
hidrocarburos olefínicos para formar hidrocarburos alquilados  
10           altamente ramificados, adecuados para uso en las mezclas de  
gasolina.

Los procesos de alquilación para la reacción de hidro-  
carburos alquilables con hidrocarburos olefínicos son muy co-  
nocidos y practicados extensamente en escala comercial. Común-  
mente, un hidrocarburo alquilable, como una isoparafina o hi-  
15           drocarburo aromático, se hace reaccionar en fase líquida con  
un hidrocarburo olefínico en presencia de un catalizador áci-  
do fuerte, en fase líquida heterogénea. De especial importan-  
cia comercial es la alquilación de hidrocarburos isoparafíni-  
cos de bajo punto de ebullición como isobutano, isopentano,  
20           isohexano, etc, con hidrocarburos olefínicos de bajo punto de  
ebullición como propileno, butilenos e isobutilenos, etc, pa-  
ra formar hidrocarburos alquilados de alto octano adecuados  
para uso como materiales de mezclas de gasolina. Las sustan-  
cias reaccionantes pueden no ser normalmente líquidas, en con-  
25           secuencia, comúnmente se emplean presiones superatmosféricas  
para mantener las sustancias reaccionantes en fase líquida.  
Las temperaturas de reacción están comprendidas preferiblemen-  
te entre por debajo de 0° y 150°F (-18 y 65,5°C). Comúnmente  
se emplean catalizadores ácidos fuertes, como ácido sulfúri-  
30           co, ácido fluosulfónico, mezclas de ambos y fluoruro de hidró



1 gene y se ponen en íntimo contacto con las sustancias reac-  
cionantes por agitación u otro medio de mezcla. En estas con-  
diciones de reacción, los hidrocarburos olefínicos tienden  
a reaccionar entre sí formando compuestos poliméricos así co-  
5 mo a reaccionar con los hidrocarburos isoparafínicos para for-  
mar el aducto 1:1 de isoparafina-olefina deseado. Estos sub-  
productos poliméricos olefínicos también presentan tendencia  
a craquearse en presencia del catalizador ácido fuerte, for-  
mando así un compuesto alquilado ligero, bajo en octano, in-  
10 deseable, así como los compuestos alquilados pesados, de alto  
peso molecular, igualmente indeseables. Además, los polímeros  
olefínicos son difíciles de separar del catalizador ácido fuer-  
te y forman lodos de ácido-aceite con él. La presencia de es-  
tos lodos de ácido-aceite así como de agua en el catalizador  
15 ácido fuerte disminuye la concentración del catalizador áci-  
do fuerte. Esta concentración del catalizador ácido contribu-  
ye a aumentar las reacciones secundarias indeseables, tales  
como la polimerización de las olefinas así como a disminuir  
la eficacia del catalizador ácido para la alquilación de iso-  
20 parafinas con olefinas. Convenientemente, el producto alqui-  
lado comprende una importante proporción de los isómeros alta-  
mente ramificados del producto de reacción de isoparafina-ole-  
fina 1:1. Por ejemplo, en la alquilación de isobutano con bu-  
tano, el producto deseado son los trimetilpentanos y en la  
25 alquilación de isobutano con propileno, el producto deseado  
son los dimetilpentanos. La acidez catalítica baja debida a  
la presencia de lodos de ácido-aceite y agua contribuye a la  
producción de isómeros alquilados menos ramificados con unos  
índices de octano menores que los isómeros más ramificados y,  
30 per consiguiente, son de menor valor en las mezclas de gaso-

29 ABR. 1978



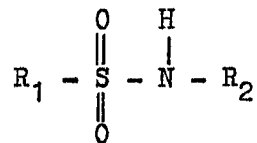
1 lina. Además, los polímeros olefínicos craqueados contribuyen  
con cantidades sustanciales de compuestos alquilados ligeros  
y pesados indeseables que tienen unos índices de octano con-  
siderablemente más bajos que los aductos de isoparafina-olefi-  
5 na 1:1 altamente ramificados.

Se sabe que pueden emplearse compuestos tensoactivos  
en mezcla con el catalizador ácido en un proceso de alquila-  
ción para aumentar la producción de aductos de isoparafina-  
olefina 1:1 altamente ramificados a expensas de los polímeros  
10 olefínicos y de los compuestos alquilados ligeros y pesados  
resultantes. Asimismo, el uso de agentes tensoactivos reduce  
el consumo de catalizador ácido en un proceso de alquilación.  
Por ejemplo, podemos hacer referencia a las siguientes paten-  
tes estadounidenses que describen una variedad de compuestos  
15 tensoactivos que pueden ser utilizados en los procesos de al-  
quilación aquí descritos. Estas patentes estadounidenses son:  
2.880.255, 3.551.514, 2.981.772, 3.231.633, 3.364.280 y  
3.324.196. Estos agentes tensoactivos, descritos en las paten-  
tes anteriores, son eficaces para reducir la tensión superfi-  
20 cial del catalizador ácido fuerte, mejorando con ello el con-  
tacto entre el catalizador y los hidrocarburos reaccionantes.  
También se postula que quizá estos agentes tensoactivos pue-  
den servir para aumentar la solubilidad de los hidrocarburos  
reaccionantes dentro de la fase catalítica líquida. Como con-  
25 secuencia de ello, estos agentes tensoactivos deben ser uti-  
lizados con cuidado ya que cantidades relativamente pequeñas  
de dichos agentes tensoactivos suelen crear emulsiones esta-  
bles de hidrocarburo reaccionante y catalizador ácido bajo  
las condiciones de agitación y mezcla comúnmente empleadas  
30 en las reacciones comerciales de alquilación. Estas emulsio-



1 nes de ácido y sustancias reaccionantes son difíciles de rom  
per, complicando así la separación entre el catalizador áci-  
do y el efluente hidrocarbonado de un proceso de alquilación.

Ahora, de acuerdo con esta invención, se ha descubier  
5 to que la alquilación de un hidrocarburo alquilable con un  
hidrocarburo olefínico en fase líquida puede ser considera-  
blemente mejorada empleando una fase catalítica líquida de  
alquilación que comprende alrededor de 88 % a 98 % en peso  
de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y conteniendo alrededor de 0,0005 a 0,5 % en peso  
10 de un auxiliar catalítico de fórmula:



15 donde R<sub>1</sub> está seleccionado entre el grupo formado por alqui-  
lo, arilo y alquil-aromático y R<sub>2</sub> es alquilo de 8 a 20 áto-  
mos de carbono.

Siguiendo el método de esta invención, la producción  
de productos deseados de reacción de hidrocarburo-olefina 1:1 en una  
reacción de alquilación es considerablemente aumentada. Asi-  
20 mismo, disminuye considerablemente el consumo de catalizador  
ácido dentro de la reacción de alquilación.

En forma sólida, la dosificación de las sulfonamidas  
en un sistema de reacción de alquilación cerrado presenta  
dificultades mecánicas y se requieren volúmenes indebidamente  
25 grandes de soluciones diluidas de sulfonamida en hidrocarbu-  
ro para obtener la concentración deseada de sulfonamida en  
el sistema de reacción. Las sulfonamidas son solubles en los  
ácidos líquidos, como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sin embargo, las soluciones  
ácidas son extraordinariamente corrosivas y requieren un equi-  
30 po especial de bombeo y dosificación. Asimismo, estas solucio



1 nes ácidas concentradas presentan considerables riesgos para  
la seguridad del personal que las preparan y manipulan. Por  
lo tanto, las sulfonamidas pueden disolverse en los hidrocar-  
buros de la gama de la gasolina utilizando un agente solubi-  
5 lizante alquilfenólico, formando así soluciones que contienen  
alrededor de 5 a 15 % de las sulfonamidas. Estas soluciones  
de las sulfonamidas en hidrocarburos líquidos, en las que se  
utilizan alquilfenoles como agentes solubilizantes, son conve-  
nientes para dosificar en los sistemas de reacción de alquil-  
10 lación y no presentan los riesgos asociados con las solucio-  
nes ácidas fuertes.

Una característica preferida de esta invención es un  
método mejorado para la manufactura de soluciones de las sul-  
fonamidas.

15 Siguiendo este método preferido, las sulfonamidas se  
manufacturan como soluciones en hidrocarburos líquidos, en  
los que hay presentes alquilfenoles como agentes solubilizan-  
tes. Las sulfonamidas así producidas están en una forma con-  
veniente para uso en los sistemas de reacción de alquilación.  
20 Además, incorporando alquilfenoles como medio disolvente, las  
etapas del procedimiento requeridas para producir las sulfo-  
namidas en una forma rápidamente utilizable se reducen consi-  
derablemente sobre las de los métodos anteriores donde las  
sulfonamidas se producían como sólidos y eran posteriormente  
25 disueltas en una secuencia de proceso independiente.

El mecanismo mediante el cual se obtienen resultados  
interesantes de esta invención no es conocido. En la técnica  
anterior se indica que en las reacciones de alquilación don-  
de las sustancias reaccionantes forman una fase líquida hete-  
30 rogénea con un catalizador líquido de alquilación, la canti-



1       dad de superficie común presentada por las dos fases contri-  
buye a determinar la velocidad de la reacción de alquilación  
y la calidad de los productos formados en la reacción. Por  
consiguiente, para aumentar la superficie, es práctica común  
5       someter una mezcla de reacción de alquilación a una intensa  
agitación para formar una emulsión. También se indica en la  
técnica anterior el empleo de agentes tensoactivos para redu-  
cir la tensión superficial entre la fase reaccionante y la  
fase catalítica de manera que puedan formarse emulsiones con  
10       mayor superficie. Sin embargo, los compuestos estrechamente  
afines a los compuestos de esta invención y que tienen propie-  
dades tensoactivas, como la N,N'-(di-2-etilhexil)benzosulfo-  
namida, no mejoran las reacciones de alquilación de la forma  
que lo hacen los compuestos de esta invención.

15               Los compuestos de esta invención útiles como promoto-  
res de las reacciones de alquilación son sulfonamidas con un  
radical alquílico de cadena relativamente larga unido al ni-  
trógeno de la sulfonamida. Este radical alquilo puede tener  
de 8 a 30 átomos de carbono y puede ser de cadena lineal o ra-  
20       mificada. Preferiblemente, el radical alquilo tiene una longi-  
tud de 10 a 18 átomos de carbono y se prefiere en especial  
un radical alquilo de cadena lineal de 18 átomos de carbono  
(el radical octadecilo). Además del radical alquilo unido al  
nitrógeno, también está unido un radical hidrocarburo al át-  
25       mo de azufre. Estos radicales hidrocarburo pueden ser alquí-  
licos, aromáticos o alquil-aromáticos. Se prefieren los radica-  
les hidrocarburo de 1 a 7 átomos de carbono aproximadamente,  
siendo especialmente preferidos los radicales metilo, fenilo  
y tolilo. El radical fenilo es el más preferido como radical  
30       hidrocarburo unido al átomo de azufre de las sulfonamidas de



1 esta invención. Las sulfonamidas de esta invención pueden ser  
utilizadas como compuestos puros o como mezclas de estos com-  
puestos para conseguir los beneficiosos efectos de mayores  
rendimientos, productos de mejor calidad y un consumo menor  
5 del catalizador de alquilación. Las sulfonamidas que son  
especialmente útiles en la práctica de esta invención son la  
N-(octadecil)benzosulfonamida, N-(octadecil)toluensulfonamida,  
N-(octadecil)metanesulfonamida, N-(alquil C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)benzosulfo-  
namida y N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfonamida. La cantidad de  
10 compuesto de sulfonamida de esta invención que se emplea en  
una reacción de alquilación puede oscilar aproximadamente en-  
tre 0,0005 y 0,5 % del peso de la fase catalítica empleada.  
A concentraciones inferiores a alrededor del 0,0005, los be-  
neficios obtenidos con estas sulfonamidas no son sustanciales.  
15 A concentraciones superiores a alrededor de 0,5 % en peso,  
las características tensoactivas de las sulfonamidas resul-  
tan prevalentes y las emulsiones de hidrocarburo reaccionante  
y fase catalítica pueden resultar difíciles de separar.

20 Esta invención es aplicable a las reacciones de alqui-  
lación, es decir, reacción de un hidrocarburo alquilable con  
un agente de alquilación. Los hidrocarburos alquilables son  
los hidrocarburos isoparafínicos, hidrocarburos aromáticos,  
hidrocarburos cicloparafínicos, etc. Los agentes alquilantes  
25 son los compuestos como olefinas, alcoholes, ésteres alquíli-  
cos, éteres, sulfatos de alquilo y otros capaces de contri-  
buir con un radical alquilo para formar un aducto 1:1 con un  
hidrocarburo alquilable bajo las condiciones de reacción de  
alquilación. Especialmente, esta invención es aplicable a las  
reacciones de alquilación donde se hacen reaccionar hidrocar-  
30 buros alquilables de peso molecular relativamente bajo con



1 agentes alquilantes para formar hidrocarburos alquilados que  
hierven en el intervalo de la gasolina. Más especialmente,  
esta invención es aplicable a la alquilación de hidrocarburos  
isoparafínicos de 4 a 6 átomos de carbono y preferiblemente  
5 isobutano con hidrocarburos olefínicos de 3 a 5 átomos de car-  
bono, preferiblemente propileno, butilenos o sus mezclas.

Los hidrocarburos olefínicos son muy reactivos en las  
condiciones de alquilación y se utiliza un hidrocarburo alqui-  
lable suficiente para reaccionar prácticamente con la totali-  
10 dad de las olefinas presentes. Preferiblemente, se emplea un  
exceso sustancial de hidrocarburos alquilables para garanti-  
zar una reacción más completa de las olefinas con los hidro-  
carburos alquilables. Las relaciones molares de isoparafina a  
olefina pueden oscilar aproximadamente entre 1/1 y 50/1 y se  
15 prefieren unas relaciones molares de 5/1 a 20/1 aproxima-  
damente. En estos procesos de alquilación, las sustancias reac-  
cionantes se mantienen en fase líquida. Las sustancias reac-  
cionantes no necesariamente son normalmente líquidas y se em-  
plean presiones de reacción superatmosféricas para mantener es-  
20 ta fase líquida. Se prefieren unas presiones de reacción del  
orden de 10 a 150 psig (0,7 a 10,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), aun-  
que pueden emplearse presiones mayores y menores sin efectos  
adversos siempre que las sustancias reaccionantes permanezcan  
en fase líquida.

25 Los catalizadores para la reacción de alquilación son  
los ácidos fuertes como HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido fluorsulfónico, mez-  
clas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y ácido fluorsulfónico y otros ácidos fuertes  
de Brönsted y Lewis. En esta invención se consideran los ca-  
talizadores ácidos que forman fases líquidas heterogéneas en  
30 presencia de sustancias reaccionantes líquidas. Aunque pueden



1 utilizarse varios catalizadores ácidos, se prefieren especial-  
mente los catalizadores ácidos fuertes que comprenden alrede-  
dor de 88 a 98 % en peso de  $H_2SO_4$ . Cuando se utiliza este ca-  
talizador de ácido sulfúrico, las temperaturas de reacción  
5 pueden oscilar entre menos de  $0^\circ$  y unos  $150^\circ F$  ( $-18^\circ$  y  $65,5^\circ C$ ).  
A temperaturas más bajas, las velocidades de reacción son me-  
nores, apareciendo velocidades de reacciones secundarias que  
producen productos secundarios indeseables y a temperaturas  
más altas, las velocidades de reacción aumentan, especialmen-  
te la de auto-polimerización indeseable de olefinas. Las tem-  
10 peraturas de reacción preferidas para las reacciones de alqui-  
lación de las isoparafinas con olefinas en presencia de un ca-  
talizador de ácido sulfúrico están comprendidas entre 0 y  
 $100^\circ F$  ( $-18$  y  $37,8^\circ C$ ) y son especialmente preferidas las tempe-  
15 raturas comprendidas entre  $20$  y  $75^\circ F$  ( $-6,7$  y  $23,9^\circ C$ ).

Los hidrocarburos olefínicos, en presencia de cataliza-  
dores ácidos, tienen tendencia a auto-polimerizarse en políme-  
ros de peso molecular relativamente alto. Los polímeros enton-  
ces tienen tendencia a craquearse en hidrocarburos de peso mo-  
20 lecular más bajo. Los polímeros y los hidrocarburos craquea-  
dos representan un rendimiento perdido del producto alquila-  
do deseado. También en las reacciones de alquilación de iso-  
parafinas-olefinas para la producción de alquilados de alto  
octano, los polímeros olefínicos y los hidrocarburos craquea-  
25 dos son especialmente indeseables ya que son de un índice de  
octano bajo y presentan un grado sustancial de insaturación.  
Los polímeros olefínicos son difíciles de separar del catali-  
zador ácido fuerte líquido de alquilación, contribuyendo así  
a disminuir la concentración de ácido en este catalizador. La  
30 concentración menor del ácido afecta adversamente a la reac-



1 ción de alquilación, reduciendo la velocidad de la reacción  
de alquilación y aumentando la formación de isómeros alquila-  
dos menos deseables. Asimismo, ocurren reacciones con el áci-  
do para formar compuestos de ácido-aceites. Por consiguiente,  
5 se consume ácido en las reacciones de alquilación en las que  
se produce polimerización y craqueo como reacciones secunda-  
rias. En la práctica comercial, una parte del catalizador usa-  
do es retirada del sistema de alquilación y sustituida por  
ácido concentrado limpio con objeto de mantener el cataliza-  
10 dor de alquilación a una concentración de ácido selecciona-  
da. El ácido retirado, conocido como ácido agotado, debe ser  
entonces regenerado o eliminado con un gasto considerable.

15 Comúnmente, los procesos de alquilación comerciales  
son operaciones de flujo continuo, aunque también pueden rea-  
lizarse operaciones discontinuas. En un procedimiento conti-  
nuo, los hidrocarburos reaccionantes y el catalizador ácido se  
ponen en contacto con agitación en una zona de reacción. El  
efluente de la zona de reacción se separa en una fase hidro-  
carbonada y una fase ácida, siendo reciclada una parte de la  
20 fase ácida separada para ponerla en contacto con sustancias  
reaccionantes adicionales. Si se desea, puede disponerse una  
multiplicidad de zonas de alquilación para recibir el flujo  
seriado de fase ácida y/o fase reaccionante. La isoparafina  
preferiblemente está presente en un exceso sustancial sobre  
25 el reactivo olefínico y puede introducirse una corriente de  
isoparafina en una zona de reacción de alquilación para poner  
se en contacto con el catalizador ácido. Después puede intro-  
ducirse la olefina en forma líquida o gaseosa y puede entrar  
en la zona de reacción con la isoparafina, el ácido o puede  
30 ser introducida independientemente en la mezcla de reacción



1 presente en la zona de reacción. La fase hidrocarbonada efluen-  
te de la reacción comprende hidrocarburos isoparafínicos y  
contiene una cantidad sustancial del producto hidrocarburo  
alquilado. El hidrocarburo alquilado se separa de la isopara-  
5 fina en una sección de recuperación de alquilado, que puede  
comprender una o más zonas de destilación fraccionada y/u  
otros medios de separación. Preferiblemente, en un procedi-  
miento comercial, el hidrocarburo isoparafínico separado del  
efluente de reacción se recicla como sustancia reaccionante  
10 a una zona de reacción de alquilación.

El uso de las sulfonamidas particulares descritas en  
esta solicitud como auxiliares del catalizador, especialmen-  
te en la alquilación catalizada por ácido sulfúrico de las  
isoparafinas con olefinas, aumenta el rendimiento y la cali-  
15 dad del alquilado producido. Se promueve la reacción de al-  
quilación y por ello se producen cantidades adicionales de  
aducto 1:1 de isoparafina-olefina y, simultáneamente, una can-  
tidad menor de polímeros olefínicos y de productos craqueados  
resultantes. Además, se favorece la formación de hidrocarburos  
20 alquilados muy ramificados sobre sus isómeros menos ramifica-  
dos. En la producción del alquilado del intervalo de gasoli-  
na, se prefieren los isómeros muy ramificados ya que el índi-  
ce de octano aumenta al aumentar la ramificación. Con la re-  
ducción de la formación de polímeros e hidrocarburos craquea-  
25 dos, el consumo de ácido también disminuye considerablemente.

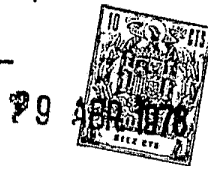
Cuando se utilizan los agentes solubilizantes alquil-  
fenólicos para formar soluciones que contienen concentracio-  
nes importantes de sulfonamida, generalmente se emplean en  
una relación ponderal con respecto a la sulfonamida compren-  
30 dida aproximadamente entre 1:1 y 10:1. Aumentando la cantidad

29



1 de alquifenol en una solución particular desciende la tempe-  
ratura a la cual empiezan a separarse sólidos de la solución.  
Asimismo, aumentando la cantidad de hidrocarburo, v.g. dismi-  
5 nuyendo el porcentaje de sulfonamida, para una relación de-  
terminada de alquifenol a sulfonamida, se obtiene una mayor  
resistencia a la separación de cristales por reposo. Prefe-  
riblemente, las soluciones son estables en el intervalo espe-  
rado de temperaturas ambientes a las cuales serán expuestas  
las soluciones. Con objeto de que permanezca líquido en los  
10 intervalos de temperaturas ambientes normales, el componente  
disolvente hidrocarbonado constituye alrededor del 40 al 90 %  
de la solución. A una concentración de sulfonamida particular,  
las proporciones de auxiliar de la solución alquifenólico  
y disolvente hidrocarbonado se ajustan para obtener la gama  
15 deseada de estabilidad térmica. El disolvente hidrocarbonado  
particular empleado, y en menor proporción el auxiliar de la  
solución alquifenólico empleado, afecta al intervalo de esta-  
bilidad térmica de las soluciones preparadas. Puede ser nece-  
saria cierta experimentación, que se encuentra al alcance del  
20 experto en la técnica, para seleccionar las proporciones exac-  
tas de componentes en esta solución de auxiliar sulfonamídico  
de alquilación para obtener el intervalo deseado de estabili-  
dad térmica.

25 Los auxiliares de alquilación a base de sulfonamida  
aquí descritos pueden ser manufacturados en un procedimiento  
en el cual se hace reaccionar un cloruro de sulfonilo, tal  
como cloruro de benzosulfonilo, con una alquilamina e hidróxi-  
do sódico acuoso en presencia de un diluyente hidrocarbonado.  
Durante el procedimiento, se introduce un agente solubilizan-  
30 te de alquifenol en la mezcla de reacción y el producto sul-



1 fonamida de reacción se recupera en una solución alquilfenóli  
ca hidrocarbonada. El alquilfenol imparte una estabilidad con  
respecto a la temperatura a la solución de modo que la sulfo  
namida no precipita ni cristaliza cuando la solución se en-  
5 fría a temperatura ambiente.

Las alquilaminas que pueden utilizarse son las alquilami  
nas primarias en las que el radical alquilo contiene de 8 a  
30 átomos de carbono. Se prefiere la octadecilamina. Los cloru  
ros de sulfonilo son los que contienen un radical hidrocarbo  
10 nado seleccionado entre alquilo, aromáticos, y alquilaromáticos.  
Los cloruros de sulfonilo especialmente útiles son cloruro de  
benzosulfonilo cloruro de toluensulfonilo, y cloruro de meta-  
no-sulfonilo. El más preferido es el cloruro de benzosulfoni-  
lo. Los disolventes hidrocarbonados que pueden utilizarse in-  
15 cluyen cicloalcanos, especialmente ciclohexano; policicbalcancos  
especialmente decalino; parafinas, especialmente los alifáticos  
de C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>; aromáticos con un punto de ebullición bajo, con  
tolueno y benceno. Puede ser conveniente, cuando se encuentra  
facilmente disponible, emplear un producto hidrocarbonado de  
20 alquilato que tiene su punto de ebullición en la gama de ga-  
solina, como el disolvente hidrocarbonado en el procedimiento  
de este invento. Los auxiliares de solución de alquilfenol que  
pueden utilizarse incluyen aromáticos mono- y dinucleares con al menos  
un grupo hidroxifenólico y al menos una cadena lateral de al  
25 quilo de 6 a 50 átomos de carbono. Preferentemente, son emplea  
dos los fenoles mononucleares que tienen una cadena lateral  
ramificada de 9 a 15 átomos de carbono como agentes solubili  
zantes en este invención.

En una secuencia de reacción preferida, la alquilamina  
30 se suspende con el hidrocarburo disolvente, hidrocarburo que

29 ABR



1 es también el disolvente para la solución producida de sul-  
fonamida. La relación ponderal de hidrocarburo disolvente a  
alquilamina en la suspensión puede ser alrededor de 5:1 a  
50:1. A relaciones inferiores a 5:1 aproximadamente, se dispo-  
5 ne de hidrocarburo insuficiente para formar la solución desea-  
da del auxiliar de alquilación a base de la sulfonamida produ-  
cida y a relaciones superiores a 50:1 aproximadamente, las so-  
luciones de sulfonamidas resultantes pueden estar demasiado  
diluídas a no ser que se separen cantidades importantes de  
10 hidrocarburo disolvente por medios tales como la destilación.  
La suspensión de alquilamina-hidrocarburo disolvente puede  
prepararse en una vasija aproximadamente a la presión atmosfé-  
rica y a la temperatura ambiente. A esta suspensión, se añade  
con agitación una solución de hidróxido sódico en agua. Pre-  
15 feriblemente, la solución de hidróxido sódico contiene alre-  
dedor de 2 a 10 % en peso de hidróxido sódico. La cantidad de  
hidróxido sódico agregada se encuentra preferiblemente en li-  
gero exceso estequiométrico, v.g. del 5 al 10 %, sobre la can-  
tidad teóricamente requerida para la reacción que sigue. La  
20 suspensión de alquilamina-hidrocarburo y la solución de hidró-  
xido sódico se mezclan íntimamente en condiciones de agita-  
ción continua y esa mezcla se calienta a una temperatura com-  
prendida aproximadamente entre 35 y 70°C y preferiblemente  
entre 50 y 60°C. Esta temperatura seleccionada está por de-  
25 bajo del punto de ebullición del hidrocarburo disolvente em-  
pleado y es suficientemente alta para conseguir una disolu-  
ción prácticamente completa de la amina. A la mezcla calenta-  
da, agitando continuamente y preferiblemente enfriando, se  
añade el cloruro de sulfonilo seleccionado, que contiene el  
30 radical hidrocarburo deseado en la sulfonamida producida, a



1 una velocidad tal que la temperatura de la mezcla de reac-  
ción no pasa de unos 75°C o del punto de ebullición del hi-  
drocarburo disolvente. Una vez completada la adición del cloruro de sulfonilo, la mezcla se mantiene a una temperatura  
5 de unos 50 a unos 75°C, en condiciones de agitación continua durante un cierto tiempo, para garantizar que la reacción química es completa. El tiempo requerido para completar la reacción puede variar considerablemente con el grado de mezclado, la temperatura de reacción y otras condiciones físicas  
10 a las cuales está sometida la mezcla de reacción. Pueden ser necesarios unos tiempos de reacción desde algunos minutos a varias horas. Sin embargo, aparentemente son suficientes unos tiempos de reacción de 3 a 4 horas, para completar prácticamente la reacción química cuando la mezcla de reacción es agitada continuamente y la temperatura de reacción está comprendida entre unos 50 y unos 75°C. Las reacciones químicas principales que se producen son la reacción del cloruro de sulfonilo, la alquilamina y el hidróxido sódico para dar la sulfonamida producto, agua y cloruro sódico.

20 A las temperaturas de reacción empleadas, la sulfonamida producida es soluble en hidrocarburos y el cloruro sódico es soluble en agua. Así, una vez completado el periodo de reacción, la mezcla de reacción se separa en una fase hidrocarbonada que contiene el producto sulfonamida y una fase acuosa que contiene cloruro sódico y el hidróxido sódico que no haya reaccionado. Se emplean medios de separación de líquido-líquido para separar las fases. Por ejemplo, puede dejarse sedimentar la mezcla de reacción, preferiblemente enfriando alrededor de la temperatura ambiente, con lo que se  
25 separa una fase hidrocarbonada de la fase acuosa. Estas fa-  
30



1 ses después pueden ser separadas por decantación, etc.

5 La fase hidrocarbonada separada contiene algo de agua dispersa y cloruro sódico que son materiales perjudiciales en una reacción de alquilación para la que las sulfonamidas producidas están destinadas como auxiliares de alquilación. Por lo tanto, es conveniente separar estas impurezas de la fase hidrocarbonada. Convenientemente, el agua puede ser separada por destilación. Con muchos de los disolventes hidrocarbonados empleados, el agua forma un azeótropo de bajo punto de ebullición; por lo tanto, la destilación puede ser efectuada a temperaturas de unos 100°C y menores a la presión atmosférica. Se prefiere la presión atmosférica ya que el precio de coste del equipo de destilación es considerablemente menor en los procesos de destilación a la presión atmosférica. La destilación del agua para separarla de la fase hidrocarbonada se prosigue hasta que prácticamente la totalidad del agua ha sido retirada en las cabezas.

15 Ahora se agrega el agente solubilizante alquilfenólico a la solución seca de hidrocarburo-sulfonamida, mezclando, a una temperatura superior a unos 40°C, para formar una solución transparente. Después puede continuarse la destilación, si así se desea, para ajustar la proporción de hidrocarburo disolvente en la solución de producto.

20 Al destilar el agua para separarla de la fase hidrocarbonada puede precipitar una pequeña cantidad de cloruro sódico sólido. Por lo tanto, los sólidos se separan de la solución producida por medios de separación de sólido-líquido, tales como sedimentación, filtración, etc. Preferiblemente, la solución caliente que contiene la sulfonamida, el alquilfenol y el hidrocarburo disolvente se filtra para separar el

25

30

29 ABR 1970



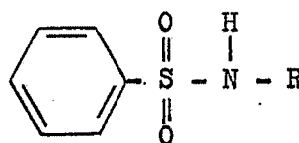
1 sólido después de descargada de la etapa de destilación. La  
 solución filtrada de sulfonamida, alquilfenol e hidrocarburo  
 disolvente es un producto líquido adecuado para uso como  
 auxiliar de alquilación en una reacción de alquilación. La  
 5 solución puede ser transportada convenientemente en forma lí-  
 quida desde la fábrica de manufactura a su punto de uso en  
 un proceso de alquilación y puede ser dosificada con preci-  
 sión en el proceso de alquilación para mantener la concentra-  
 ción deseada de auxiliar sulfonamídico de alquilación en la  
 10 reacción de alquilación.

Los siguientes ejemplos se incluyen para mostrar más  
 claramente el procedimiento de esta invención. Los ejemplos,  
 que describen realizaciones específicas de esta invención,  
 se dan solamente con fines demostrativos. Estos ejemplos no  
 15 se presentan en ningún sentido limitativo y no debe conside-  
 rarse que restringen el alcance de la invención.

EJEMPLO 1

En este ejemplo se prepara una N-(alquil)benzosulfona-  
 mida que responde a la siguiente fórmula química:

20



donde R es un grupo alquilo de fórmula  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$  y donde x va-  
 le de 10 a 14.

25

Esta N-(alquil  $\text{C}_{10}\text{C}_{14}$ )benzosulfonamida se prepara aña-  
 diendo 139 g (0,75 moles) de una alquilamina primaria  $\text{C}_{10}\text{C}_{14}$   
 a un matraz que contiene 125 ml de una solución acuosa 2N de  
 hidróxido sódico. Después de la adición de la alquilamina, se  
 30 agregan lentamente al matraz 88 g (0,5 moles) de cloruro de  
 benzosulfonilo, agitando y enfriando en un baño de agua. La



1 mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 30-40°C y des-  
pués se diluye con 2 volúmenes de pentano y se deja separar  
en dos capas líquidas. La capa de pentano más ligera se recu-  
5 pera por decantación y se lava con agua desionizada hasta que  
las aguas de lavado dan reacción neutra. Una vez completada  
la operación de lavado, la solución pentánica neutra se seca  
tratándola con sulfato sódico anhidro y la solución pentánica  
seca se transfiere a un matraz de destilación del que se des-  
10 tila prácticamente la totalidad del pentano aproximadamente a  
la presión atmosférica. Finalmente, se destila el exceso de  
alquilamina como cabezas a una presión de aproximadamente  
1 mm de mercurio y una temperatura del matraz de 150°C. El ma-  
terial que queda en el matraz está constituido esencialmente  
15 por la N-(alquil)benzosulfonamida y tiene un contenido en ni-  
trógeno de 4,1 % (teórico 4,0), un contenido de azufre de  
9,1 % (teórico 9,9 %) y un contenido de cloro inferior a  
0,03 %.

#### EJEMPLO 2

20 En este ejemplo, la N-(alquil)benzosulfonamida, que con-  
tiene grupos alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, preparada en el ejemplo 1, se  
utiliza para tratar un catalizador de alquilación de ácido  
sulfúrico. El catalizador de ácido sulfúrico empleado está  
constituido por un catalizador procedente de un proceso de  
25 alquilación comercial reforzado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado limpio.  
Se realizan distintas operaciones de alquilación, una utilizan-  
do catalizador de ácido sulfúrico tratado con N-(alquil)ben-  
zosulfonamida y otra utilizando un catalizador de ácido sul-  
fúrico no tratado. En estas operaciones de alquilación, el  
30 isobutano se alquila con buteno-2 y las condiciones de opera-  
ción y los resultados se encuentran en la siguiente Tabla I.



TABLA I

<u>Operación número</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Catalizador	95,4 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95,4 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
N-(alquil)benzosulfonamida (% en peso del catalizador)	0	0
Relación ponderal de isobutano a buteno-2	6,4:1	6,4:1
Temperaturas de la reacción de alquilación (°F) (°C)	50-53 (10-11,7)	50-53 (10-11,7)
Velocidad espacial del buteno-2 (volumen de olefina/hora/volumen de catalizador)	0,16	0,16
Composición del alquilado (% en peso)		
C <sub>5</sub>	1,8	1,7
C <sub>6</sub>	3,4	3,7
C <sub>7</sub>	4,5	4,6
C <sub>8</sub>	76,2	79,7
C <sub>9</sub>	14,1	10,4
Trimetilpentano (% en peso de alquilado)	58,9	68,7
Índice de octano para motores del alquilado (clear)	92,2	94,1

El examen de los resultados dados en la Tabla I anterior, permite observar que en una reacción de alquilación de isobutano-buteno-2 empleando una pequeña cantidad de N-(alquil C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)benzosulfonamida, se obtiene un alquilado con una calidad considerablemente mayor para uso como combustible de motores que el alquilado producido en condiciones similares utilizando un catalizador de ácido sulfúrico no tratado. Es decir, el alquilado producido utilizando catalizador tratado con N-(alquil)benzosulfonamida de esta invención presenta un índice de octano para motores considerablemente aumentado (94,1 frente a 92,2) y un contenido de hi-



1       drocarburos  $C_8$  considerablemente mayor (79,7 % frente a  
76,2 %) sobre el alquilado producido utilizando un cataliza-  
dor sin sulfonamida. Además, la concentración de trimetilpen-  
tanos deseables en el alquilado es considerablemente aumenta-  
5       da (68,7 % frente a 58,9 %) en el caso del alquilado produci-  
do de acuerdo con el método de esta invención.

EJEMPLO 3

10       En este ejemplo se intentó reproducir las condicio-  
nes menos que ideales con frecuencia encontradas en las ope-  
raciones comerciales. Se utilizó un catalizador de baja aci-  
dez ( $H_2SO_4$  al 92,3 %) y se permitieron unas excursiones de  
la temperatura de 50 a 70°F (10 a 21,1°C). Se realizaron ope-  
raciones de alquilación de isobutano-buteno-2 con catalizador  
15       ácido sin tratar y con catalizador ácido tratado con N-(al-  
quil  $C_{10}$ - $C_{14}$ )benzosulfonamida. Las condiciones de operación  
y los resultados se encuentran en la siguiente Tabla II.

TABLA II

<u>Operación número</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Catalizador	92,3 % $H_2SO_4$	92,3 % $H_2SO_4$
20       N-(alquil $C_{10}$ - $C_{14}$ )benzosulfona- mida (% en peso del catalizador)	0	0,18
Relación ponderal de isobutano a buteno-2	3,5:1	3,5:1
Temperatura de alquilación (°F) (°C)	50-70 (10-21,1)	50-70 (10-21,1)
25       Velocidad espacial del buteno-2 (volumen de olefina/hora/volumen de catalizador)	0,26	0,26
Rendimiento de trimetilpentano (% en peso de $C_5$ + alquilado)	33,2	35,8
Rendimiento de trimetilpentano (% en peso de la carga de buteno-2)	51,6	60,7
30       Concentración del ácido agotado (% en peso de $H_2SO_4$ )	90,4	90,8

79



1           En la Tabla II puede verse que el uso del catalizador  
de ácido sulfúrico tratado con N-(alquil C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)benzosulfo-  
namida produce un alquilado que contiene una mayor cantidad  
5           de trimetilpentanos (35,8 % frente a 33,2 %) que el alquila-  
do producido en condiciones similares con catalizador de áci-  
do sulfúrico no tratado. Asimismo, aumenta el rendimiento de  
trimetilpentano calculado sobre la carga de buteno-2. Además,  
el ácido sulfúrico conteniendo N-(alquil C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)benzosulfo-  
namida es eficaz para reducir el consumo de ácido, ya que la  
10           concentración de ácido sulfúrico en el ácido agotado recupe-  
rado del efluente de la reacción de alquilación es mayor  
(90,8 % frente a 90,4 %) para el proceso de alquilación que  
emplea el catalizador de ácido sulfúrico que contiene N-(al-  
quil C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)benzosulfonamida.

15

EJEMPLO 4

Se sabe que ciertos agentes agregados a una mezcla  
de reacción de alquilación de hidrocarburos y catalizador  
ácido contribuyen a la formación de espumas y emulsiones de  
larga duración que son indeseables. El experimento de este  
20           ejemplo está destinado a determinar el efecto de la N-(al-  
quil C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)benzosulfonamida en una mezcla de hidrocarburos  
y catalizador ácido.

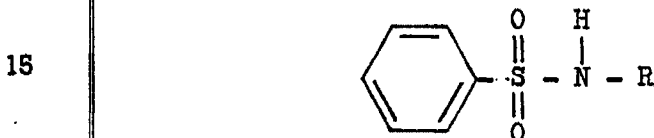
Una muestra de una mezcla de reacción de alquilación  
de hidrocarburos y catalizador ácido que comprende isobuta-  
25           no, ácido sulfúrico y una pequeña cantidad de buteno-2, agua  
y aceites poliméricos ácidos, se trata con N-(alquil C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)  
benzosulfonamida en una cantidad igual al 0,5 % del peso del  
ácido sulfúrico presente. Esta mezcla se agita alrededor de  
30           la temperatura ambiente para producir una emulsión de hidro-  
carburo y catalizador ácido. Esta emulsión se deja en reposo



1 y se observa que se produce rápidamente la separación de la  
emulsión para formar una fase hidrocarbonada claramente sepa-  
rada de una fase ácida. Por lo tanto, las N-(alquil)benzosul-  
fonamidas, a las concentraciones efectivas, no contribuyen  
5 a presentar propiedades indeseables de formación de espuma y  
de emulsificación en una mezcla de reacción de alquilación  
de hidrocarburos y un catalizador de ácido sulfúrico.

EJEMPLO 5

10 Se prepara una N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfonamida de  
acuerdo con el método del Ejemplo 1, a excepción de que se  
emplea en la síntesis una mezcla de alquilaminas primarias  
C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>. La N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfonamida recuperada res-  
ponde a la siguiente fórmula química:



donde R es un radical alquilo de fórmula C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> y x es 14-15.

EJEMPLO 6

20 En este ejemplo, se añade la N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzo-  
sulfonamida del Ejemplo 5 a un catalizador de alquilación de  
ácido sulfúrico. Se realizan distintas operaciones de alqui-  
lación, una empleando catalizador de ácido sulfúrico conte-  
niendo 0,1 % en peso de N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfonamida  
y otra empleando un catalizador de ácido sulfúrico no tratado.  
25 El catalizador de ácido sulfúrico empleado en este experimen-  
to, obtenido de un proceso de alquilación comercial, es refor-  
zado con ácido sulfúrico concentrado limpio. Las condiciones  
de operación y los resultados comparativos que demuestran las  
30 ventajas de utilizar un catalizador de ácido sulfúrico trata-  
do con una pequeña cantidad de N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfo-



1 namida están indicadas en la siguiente Tabla III.

TABLA III

<u>Operación número</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Catalizador	95,2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95,2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5 N-(alquil C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> )benzosulfonamida (% del peso del catalizador)	0	0
Isobutano:buteno-2	6,4:1	6,4:1
Temperatura de alquilación (°F) (°C)	45-47 (7,2-8,3)	45-47 (7,2-8,3)
10 Velocidad espacial del buteno-2 (volumen de olefina/hora/volumen de catalizador)	0,22	0,22
Concentración del ácido de alquilación agotado	93,7	95,0
Composición del alquilado C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> , % en peso		
15 C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	10,4	6,2
C <sub>8</sub>	72,4	76,9
Trimetilpentano (% en peso de alquilado C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> )	55,8	65,5

20 En la Tabla III se observa que utilizando 0,055 % en peso de N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfonamida en el catalizador ácido se obtiene una reducción del consumo de ácido en la reacción de alquilación, como evidencia la mayor concentración de ácido sulfúrico (95,0 % en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> frente a 93,7) en el ácido agotado conteniendo N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfonamida sobre el ácido agotado no tratado. Además, la

25 concentración de hidrocarburos C<sub>8</sub> deseables, especialmente los trimetilpentanos de alto octano, aumenta en el alquilado producido empleando catalizador ácido que contiene 0,055 % en peso de N(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosulfonamida.

EJEMPLO 7

30 Se prepara N-octadecilbenzosulfonamida como sigue:



1 A 50 ml de agua desionizada se añaden 5,5 g de hi-  
dróxido sódico y 33,6 g de  $C_{18}H_{21}(NH_2)$  y se agita. A esta  
mezcla se añaden, con agitación, 22,1 g de cloruro de benzo-  
sulfonilo, agitando a lo largo de un periodo de 10 minutos.  
5 La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene por de-  
bajo de  $40^{\circ}C$  empleando un baño de agua. Después de la adi-  
ción de cloruro de benzosulfonilo, la mezcla de reacción se  
calienta a  $75-80^{\circ}C$  para formar una mezcla homogénea y se man-  
tiene a esta temperatura, con agitación, durante 2 horas. Des-  
10 pués de enfriar a la temperatura ambiente, la mezcla de reac-  
ción se combina con 3 volúmenes de éter dimetílico y se fil-  
tra. La torta del filtro, recuperada de la filtración, se  
carga en un matraz con tolueno y se calienta a reflujo a la  
presión atmosférica para separar el agua. La solución tolué-  
15 nica seca de la torta del filtro se filtra en caliente para  
separar el cloruro sódico y el filtrado se carga en una colum-  
na rectificadora. Se destila tolueno en la columna rectifica-  
dora a una temperatura de  $100^{\circ}C$  y una presión de 25 mm de Hg.  
De la columna de rectificación se recuperan 30 g de un pro-  
20 ducto duro y céreo constituido esencialmente por N-(octade-  
cil)benzosulfonamida.

#### EJEMPLO 8

25 En este ejemplo, se añade a un catalizador de alqui-  
lación constituido por ácido sulfúrico la N-(octadecil)benzo-  
sulfonamida del Ejemplo 7. El catalizador de alquilación de  
ácido sulfúrico está constituido por catalizador usado pro-  
cedente de un proceso de alquilación comercial reforzado con  
ácido sulfúrico concentrado limpio. Se realizan dos experimen-  
30 tos de alquilación de isobutano con buteno-2, uno empleando  
catalizador de ácido sulfúrico conteniendo N-(octadecil)ben-



1 zosulfonamida y otro empleando ácido sulfúrico no tratado como catalizador de alquilación. Las condiciones de operación y los resultados se encuentran en la siguiente Tabla IV.

TABLA IV

5	<u>Operación número</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
	Catalizador (% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	95,8	95,8
	N-(octadecil)benzosulfonamida (% del peso de catalizador)	0	0,011
	Relación ponderal de isobutano a buteno-2	6,6:1	6,6:1
10	Temperatura de alquilación (°F) (°C)	47(8,3)	47(8,3)
	Concentración del ácido de alquilación agotado	95,1	95,7
	Composición del alquilado (% en peso)		
	C <sub>5</sub>	2,1	1,2
15	C <sub>6</sub>	4,3	2,9
	C <sub>7</sub>	4,2	3,0
	C <sub>8</sub>	72,6	86,5
	C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	16,8	6,4
	Índice de bromo del alquilado	2,0	0,81
20	Trimetilpentano (% en peso del alquilado)	61,0	78,1
	Número de octano (Research Clear)	94,4	97,8

25

30

Como puede observarse en la Tabla IV, una cantidad muy pequeña (0,011 % en peso) de N-(octadecil)benzosulfonamida es especialmente eficaz para aumentar la cantidad del C<sub>8</sub> deseable y especialmente de trimetilpentano, en un alquilado sobre la del alquilado producido en condiciones similares con un catalizador de ácido sulfúrico no tratado. Asimismo, el grado de insaturación es reducido y la concentración de componentes C<sub>9</sub><sup>+</sup> indeseables es reducida en el alquilado producido con catalizador de ácido sulfúrico que contiene N-



1 (octadecil)benzosulfonamida. Adicionalmente, la cantidad de  
ácido consumida, como refleja la concentración de ácido ago-  
tado, es considerablemente inferior para un procedimiento de  
alquilación que utiliza la N-(octadecil)benzosulfonamida en  
5 el catalizador ácido. Comparando los Ejemplos 2, 5 y 8, se  
observa que es eficaz para mejorar la calidad del alquilado  
y reducir el consumo de ácido una cantidad de N-(octadecil)-  
benzosulfonamida menor que las cantidades requeridas de N-(al-  
quil C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)benzosulfonamida y N-(alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)benzosul-  
10 fonamida.

EJEMPLO 9

En este ejemplo, se determina el efecto de las canti-  
dades crecientes de N-(octadecil)benzosulfonamida sobre la  
alquilación catalizada con ácido sulfúrico del isobutano con  
15 buteno-2. Como puede observarse en la siguiente Tabla V, la  
adición de una pequeña cantidad de N-(octadecil)benzosulfo-  
namida al catalizador ácido aumenta la producción de hidro-  
carburos alquilados C<sub>8</sub> deseados y especialmente aumenta la  
producción de trimetilpentanos de alto octano. A medida que  
20 aumenta la cantidad de N-(octadecil)benzosulfonamida desde  
0,006 a 0,016 % del peso de catalizador de ácido sulfúrico,  
también aumenta la proporción de alquilado C<sub>8</sub> y de trimetil-  
pentanos.

25 La Tabla V reúne las condiciones de operación y los  
resultados obtenidos en una serie de operaciones de alquila-  
ción realizadas utilizando un catalizador ácido constituido  
por ácido sulfúrico procedente de una unidad de alquilación  
comercial reforzado con ácido sulfúrico concentrado limpio.



TABLA V

<u>Operación número</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
Catalizador (% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	95,8	95,8	95,8	95,8
N-(alquil C <sub>18</sub> )benzosulfonamida (% en peso de catalizador)	0	0,006	0,011	0,016
Relación ponderal de isobutano a buteno-2	6,6:1	6,6:1	6,6:1	6,6:1
Temperatura de alquilación (°F) (°C)	47(8,3)	45(7,2)	47(8,3)	45(7,2)
Velocidad espacial del buteno-2 (volumen de buteno/hora/volumen de catalizador)	0,23	0,23	0,23	0,23
Acido de alquilación agotado (% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	95,1	94,3	95,7	95,1
Composición del alquilado (% en peso)				
C <sub>5</sub>	2,1	1,7	1,2	1,1
C <sub>6</sub>	4,3	3,4	2,9	2,4
C <sub>7</sub>	4,2	3,4	3,0	2,6
C <sub>8</sub>	72,6	82,4	86,5	88,9
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	16,8	9,1	6,4	5,0
Indice de bromo del alquilado	2,0	2,2	0,8	1,2
Trimetilpentanos (% del peso de alquilado)	61,0	73,6	78,1	70,3
Rendimiento de alquilado (% del peso de buteno consumido)	153	187	151	142

EJEMPLO 10

En este ejemplo, se demuestra la utilidad de emplear N-(octadecil)benzosulfonamida en una alquilación catalizada con ácido sulfúrico de isobutano con propileno. Se efectúan unas reacciones de alquilación comparativas, a dos temperaturas (aproximadamente 48°F y 65°F, 8,9 y 18,3°C), utilizando



1 do un catalizador formado por catalizador de ácido sulfúrico  
 5 procedente de un proceso de alquilación comercial reforzado  
 con ácido sulfúrico concentrado limpio. Las condiciones de  
 operación y los resultados de estas operaciones comparativas  
 se encuentran en la siguiente Tabla VI. Como puede observarse  
 en la Tabla VI, la adición de una pequeña cantidad de N-(octa-  
 decil)benzosulfonamida al catalizador de ácido sulfúrico aumen-  
 ta el rendimiento de alquilado C<sub>7</sub>, que es el producto de al-  
 quilación 1:1 deseado de isobutano y propileno. Además, los  
 10 componentes pesados del alquilado C<sub>9</sub>+ indeseables son sustan-  
 cialmente reducidos mediante el uso de N-(octadecil)benzosul-  
 fonamida con el catalizador de ácido sulfúrico.

TABLA VI

<u>Operación número</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>
15 Catalizador (% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	95,4	95,4	95,4	95,4	95,4
N-(octadecil)benzosulfonamida (% del peso de catalizador)	0	0,011	0	0,011	0,016
20 Velocidad espacial del propileno (volumen de propileno/hora/volumen de catalizador)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Relación ponderal de isobutano/propileno	5:1	5:1	5:1	5:1	5:1
Temperatura de alquilación (°F) (°C)	47 (8,3)	49 (9,4)	65 (18,3)	65 (18,3)	65 (18,3)
25 Catalizador agotado (% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	92,7	93,3	93,8	92,9	93,3
Composición del alquilado (% en peso)					
C <sub>5</sub>	0,2	1,3	0,3	1,1	1,2
C <sub>6</sub>	0,8	2,7	1,4	3,8	2,9
30 C <sub>7</sub>	21,2	61,4	33,1	63,2	72,4



1

TABIA VI (continuación)

<u>Operación número</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>
Composición del alquila do (% en peso)					
C <sub>8</sub>	9,4	10,3	9,3	10,1	9,3
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	68,2	24,2	55,9	22,8	14,2
Indice de bromo del al- quilado	3,2	1,1	1,0	1,8	1,0

5

EJEMPLO 11

10

El compuesto N-(octadecil)toluensulfonamida se prepara como sigue:

15

En un matraz se disuelven 5,5 g de hidróxido sódico en 50 ml de agua. A esta solución de hidróxido sódico se añaden con agitación 33,6 g (1/8 moles) de alquilamina primaria C<sub>18</sub> y 24,3 g de cloruro de toluensulfonilo al 98 %. A esta mezcla se añaden 50 ml de tolueno y la mezcla se calienta a reflujo para separar el agua. Después de secar, el material residual se filtra en caliente y el precipitado se lava con tolueno caliente. El filtrado recuperado se carga en un evaporador rotatorio y se separa el tolueno calentando a 110°C a 17 mm Hg. En el evaporador rotatorio se recuperan 50 g de producto, constituido esencialmente por N-(octadecil)toluensulfonamida.

20

EJEMPLO 12

25

En este ejemplo, se utiliza la N-(octadecil)toluensulfonamida producida en el Ejemplo 11 anterior como aditivo para el catalizador de alquilación de ácido sulfúrico. Se realizan unas pruebas de alquilación comparativas donde el isobutano se alquila con buteno-2 en presencia de un catalizador constituido por un catalizador de ácido sulfúrico procedente de un proceso de alquilación comercial reforzado con

30



1 ácido sulfúrico concentrado limpio. Las condiciones de operación y los resultados se encuentran en la siguiente Tabla VII.

TABLA VII

<u>Operación número</u>	<u>18</u>	<u>19</u>
5 Catalizador (% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	96,83	96,83
N-(octadecil)toluensulfonamida (% del peso de catalizador)	0	0,011
Relación ponderal de isobutano/buteno-2	4,9:1	4,9:1
Temperatura de alquilación, (°F) (°C)	45(7,2)	43(6,1)
10 Catalizador agotado (% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	95,17	95,34
Composición del alquilado (% en peso)		
C <sub>5</sub>	2,4	2,8
15 C <sub>6</sub>	4,2	4,4
C <sub>7</sub>	4,3	4,3
C <sub>8</sub>	54,9	64,6
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	34,2	24,0
Índice de bromo del alquilado	0,7	2,5
20 Trimetilpentanos (% del peso del alquilado)	41,8	52,7

Comparando las operaciones 18 y 19 en la Tabla VII se observa que la adición de 0,011 % en peso de N-(octadecil)toluensulfonamida al catalizador de alquilación de ácido sulfúrico aumenta la proporción de hidrocarburo C<sub>8</sub> y especialmente de los trimetilpentanos de alto octano en el alquilado producido por alquilación de isobutano con buteno-2.

EJEMPLO 13

El compuesto N-(octadecil)metanosulfonamida se prepara como sigue:

30

En un matraz se disuelven 5,5 g de hidróxido sódico



1 en 50 ml de agua. A la solución de hidróxido sódico se añaden  
33,6 g (1/8 moles) de una alquilamina primaria C<sub>18</sub> y después,  
a lo largo de un periodo de 10 minutos, 14,3 g (1/8 moles)  
5 de cloruro de metanosulfonilo. La temperatura de la mezcla  
de reacción asciende desde 25°C hasta 40°C. Después de la  
adición del cloruro de metanosulfonilo, se agregan 50 ml de  
tolueno y la mezcla se calienta a reflujo hasta que se ha se-  
parado prácticamente la totalidad del agua. La solución to-  
luénica residual se filtra en caliente para separar el clo-  
10 ruro sódico y el filtrado se introduce en un evaporador ro-  
tatorio. Se destila el tolueno a 140°C y 17 mm Hg. Se obtie-  
nen 39 g de producto, constituido esencialmente por N-(octa-  
decil)metanosulfonamida.

EJEMPLO 14

15 En este ejemplo se utiliza la N-(octadecil)metano-  
sulfonamida preparada en el Ejemplo 13 anterior como aditi-  
vo del catalizador de alquilación de ácido sulfúrico. Se rea-  
lizan unas operaciones de alquilación comparativas donde se  
alquila el isobutano con buteno-2 en presencia de un catali-  
zador constituido por un catalizador de ácido sulfúrico pro-  
20 cedente de un proceso de alquilación comercial reforzado con  
ácido sulfúrico concentrado limpio. Las condiciones de ope-  
ración y los resultados se encuentran en la siguiente Ta-  
bla VIII.

25

-----

-----

-----

30

-----



TABLA VIII

Operación número	21	22	23
Catalizador (% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	96,83	96,83	96,83
N-(octadecil)metanosulfonamida (% en peso de catalizador)	0	0,011	0,016
Relación ponderal de isobutano a buteno-2	4,9:1	4,9:1	4,9:1
Temperatura de alquilación (°F) (°C)	46(7,8)	47(8,3)	45(7,2)
Catalizador agotado (% en peso, de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	95,84	96,10	95,17
Composición del alquilado (% en peso)			
C <sub>5</sub>	2,4	2,9	3,0
C <sub>6</sub>	4,2	4,6	4,6
C <sub>7</sub>	4,3	4,5	4,6
C <sub>8</sub>	54,9	69,8	73,2
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	34,2	18,2	2,6
Indice de bromo del alquilado	0,7	0,8	2,6
Trimetilpentano (% del peso de alquilado)	41,8	59,0	61,2

El examen de los datos presentados en la Tabla VII permite observar que el uso de N-(octadecil)metanosulfonamida en un catalizador de alquilación a base de ácido sulfúrico aumenta la proporción de hidrocarburos C<sub>8</sub> en el producto alquilado con la consiguiente reducción de rendimiento del alquilado pesado C<sub>9</sub><sup>+</sup> indeseable. Además, la proporción de los trimetilpentanos de alto octano especialmente deseables aumenta considerablemente en el alquilado producido utilizando el catalizador de ácido sulfúrico que contiene N-(octadecil)metanosulfonamida. Asimismo, el porcentaje en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenido en el ácido agotado aumenta cuando está presente la N-(octadecil)metanosulfonamida.



EJEMPLO 15

1 Para determinar los límites de los compuestos afines  
que son eficaces auxiliares de alquilación de acuerdo con  
la mejora de este invento, se emplea el compuesto N,N'-(di-  
5 2-etilhexil)benzosulfonamida como aditivo en el catalizador  
de alquilación a base de ácido sulfúrico.

En reacciones de alquilación comparativas, el cata-  
lizador de reacción de ácido sulfúrico que contiene N,N'-(di-  
10 2-etilhexil)benzosulfonamida no presenta ninguna actividad  
de mejora de la alquilación del isobutano con buteno-2 so-  
bre el catalizador de ácido sulfúrico solo.

EJEMPLO 16

En un matraz de 3 bocas, provisto de un agitador,  
se cargan las siguientes sustancias reaccionantes:

15 34 g (0,12 moles) de octadecilamina

357 g de ciclohexano

6,5 g (0,132 moles) de NaOH disueltos en 100 ml de  
agua.

20 El NaOH se encuentra en un exceso estequiométrico  
del 10 %. El contenido del matraz se calienta con agitación  
a 55°C y se añaden, durante un periodo de 15 minutos, 28,2 g  
(0,15 moles) de cloruro de benzosulfonilo al 94 %. La tempe-  
ratura de las sustancias reaccionantes en el matraz ascien-  
de a 69°C. Después de la adición del cloruro de benzosulfo-  
25 nilo, el contenido del matraz se calienta a reflujo (71°C)  
durante 3 horas. Se enfría el contenido del matraz y se deja  
sedimentar, formando dos capas líquidas. Se expulsan del  
matraz 50 ml de una capa de agua que contiene NaCl disuelto  
que es un producto de la reacción. El líquido que permanece  
30 en el matraz se destila para separar el agua residual en for



1 ma de azeótropo de ciclóhexano-agua. Después de enfriar el lí-  
quido seco que contiene el matraz, se añaden 153 g de dodecil-  
fenol y la mezcla se calienta a 60°C hasta que se ha disuelto  
5 toda la materia orgánica. El contenido del matraz caliente  
(60°C) se filtra para separar cualquier NaCl sólido. De este  
proceso se recuperan 540 g de producto conteniendo aproximada-  
mente 9 % de N-(octadecil)benzosulfonamida. No se observa nin-  
guna formación apreciable de cristales en la solución produ-  
cida después de permanecer en reposo durante 3 semanas a 25°C.

10

#### EJEMPLO 17

En un reactor forrado de vidrio, provisto de serpenti-  
nes de calefacción y enfriamiento, se suspenden 322 litros de  
alquilado estabilizado con 8,3 kg de octadecilamina. A la sus-  
pensión se añaden con agitación 1,32 kg de NaOH, en forma de  
15 solución acuosa al 5 %, y la mezcla se calienta a 55°C. A la  
mezcla caliente se añaden con agitación 3,5 kg de cloruro de  
metanosulfonilo, durante un periodo de 30 minutos. No se deja  
que la temperatura pase de 75°C empleando agua de refrigera-  
ción en los serpentines de refrigeración durante el periodo  
20 de adición del cloruro de metanosulfonilo. Se continúa agitan-  
do durante 400 minutos a una temperatura de unos 70°C. Des-  
pués se interrumpe la agitación y el contenido del reactor se  
deja sedimentar durante 30 minutos y forma dos capas líquidas.  
25 La capa acuosa, que contiene NaCl disuelto se expulsa de la  
vasija del reactor y la capa hidrocarbonada se carga en una  
columna de destilación. En esta última, se destila la capa hi-  
drocarbonada para recuperar el agua residual en las cabezas.  
Se recuperan alrededor de 19 litros de mezcla de alquilado-  
30 agua en las cabezas. Se añaden a la torre 31,8 kg de nonil-  
fenol y se destilan otros 71 litros adicionales de alquilado.



1 El efluente de las colas de la columna de destilación se filtra a unos 35°C para separar una pequeña cantidad de NaCl sólido. La composición final de la solución filtrada es:

5,1% (10,4 kg) de N-(octadecil)metanosulfonamida

15,6% (31,8 kg) de nonilfenol

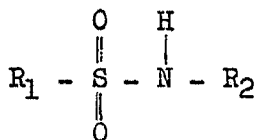
79,3% (161,8 kg) de alquilado.

Esta solución es transparente a unos 38°C y se vuelve turbia cuando se enfría por debajo de unos 35°C.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de una composición de hidrocarburo alquilado, donde un hidrocarburo alquilable se alquila con un hidrocarburo olefínico en fase líquida, en presencia de un catalizador ácido fuerte líquido, cuyo procedimiento consiste en emplear alrededor de 0,0005 a 0,5% en peso, calculado sobre el catalizador, de un auxiliar catalítico de fórmula química:



donde R<sub>1</sub> está seleccionado entre el grupo formado por un radical alquilo, arilo y alquil-aromático y donde R<sub>2</sub> es alquilo de 8 a 30 átomos de carbono aproximadamente.

25 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el hidrocarburo alquilable es una isoparafina seleccionada entre isobutano, isopentano, isohexano y mezclas de éstos.

30 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, donde la olefina está seleccionada entre propileno, butileno, isobutileno y mezclas de éstos.



1                   4. Un procedimiento según cualquiera de las prece-  
dentes reivindicaciones, donde el catalizador líquido com-  
prende alrededor de 88% a 98% en peso de  $H_2SO_4$  y alrededor  
de 0,0005% a 0,5% en peso del auxiliar catalítico.

5                   5. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-  
vindicaciones 1 a 3, donde el catalizador se utiliza en for-  
ma de una solución que contiene alrededor de 5 a 15% de di-  
cho auxiliar catalítico, un agente solubilizante alquilfenó-  
lico y alrededor de 40 a 90% de hidrocarburo disolvente que  
10 hierve en el intervalo de ebullición de la gasolina.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, don-  
de la relación ponderal de alquilfenol a sulfenamida está -  
comprendida entre 1:1 y 10:1.

15                   7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, don-  
de el alquilfenol es un producto aromático de un núcleo o de  
dos núcleos, que contiene por lo menos un grupo hidroxilo -  
fenólico y por lo menos con una cadena lateral alifática de  
6 a 50 átomos de carbono.

20                   8. Un procedimiento según cualquiera de las prece-  
dentes reivindicaciones, donde el radical  $R_1$  del auxiliar -  
catalítico está seleccionado entre metilo, fenilo y toliilo  
y donde el radical  $R_2$  es alquilo de 10 a 18 átomos de carbo-  
no.

25                   9. Un procedimiento según cualquiera de las prece-  
dentes reivindicaciones, donde el auxiliar catalítico está  
seleccionado entre N-(octadecil)benzosulfonamida, N-(octade-  
cil)-toluensulfonamida, N-(octadecil)metanosulfonamida y mez-  
clas de las mismas.

30                   10. Un procedimiento según cualquiera de las prece-  
dentes reivindicaciones, donde el hidrocarburo alquilable



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

es isobutano.

11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el auxiliar catalítico constituye alrededor del 0,001 a 0,2% en peso del catalizador de alquilación.

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION DE HIDROCARBURO ALQUILADO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 13 de Mayo de 1.974  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

A large, stylized handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Bernardo Ungria', written over the typed name and 'P.P.'.