

27 AGO. 1975

P.- 61.061

43-21-4190 A
SP

A1 440511 770301 CO7C 11/02

MEMORIA DESCRIPTIVA

Clas. ...	C11D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MOHSANTO COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri 63166, Estados Unidos de América

por: "METODO PARA PRODUCIR MONOCLEFINAS"

13.8.75

- 1 -

**POOR
QUALITY**

Fundamentos de la invención

5 La presente invención se refiere a la preparación de materiales detergentes de alcohilbencenosulfonato biodegradables, y a compuestos intermedios útiles en la preparación de tales materiales detergentes, y, más en particular, la invención se refiere a procedimientos para producir materiales detergentes en los que una parafina de cadena larga se deshidrogena para producir una monocolefina, utilizando un catalizador de deshidrogenación mejorado.

10 Los alcohilarilsulfonatos son una clase ampliamente conocida de compuestos químicos, que halla fácil aplicación como tensioactivos, y particularmente en formulaciones detergentes tales como detergentes para lavado doméstico. Para satisfacer esas necesidades se manufacturan cada año millones de kilogramos de alcohilarilsulfonatos.

15 En el momento actual esos materiales tensioactivos de alcohilbencenosulfonato se preparan por el siguiente procedimiento. Materiales de parafina, separados de aceites de petróleo u obtenidos de otras fuentes adecuadas, se deshidrogenan usando un catalizador de deshidrogenación, para producir un

material que contiene monocolefinas de cadena larga. Las monocolefinas de cadena larga así producidas se hacen reaccionar con un material aromático monocíclico, tal como benceno, para producir un alcoholato detergente que se puede sulfonar para producir un material activo, detergente aniónico orgánico. Se han sugerido numerosos catalizadores de deshidrogenación para uso para efectuar la deshidrogenación de materiales de parafina de cadena larga, y un catalizador de deshidrogenación que comprende uno o más metales del grupo IB, tal como cobre, y uno o más metales nobles de las familias del platino o paladio, depositados sobre alúmina de baja acidez, tal como los descritos en la patente de los EE.UU. 3.585.253, se emplea para la deshidrogenación de parafinas normales.

Sin embargo, todos los catalizadores disponibles antes de la presente invención para la deshidrogenación de materiales de parafina de cadena larga, para producir monocolefinas, han tenido ciertas desventajas. La más seria de tales desventajas es una tendencia a producir cantidades relativamente grandes de subproductos, incluyendo diolefinas, triolefinas y/o aromáticos. La producción de tales subproductos no solo produce posibles fuentes de contaminación del

material detergente acabado, sino que también da como resultado unos rendimientos disminuidos, y la necesidad de trabajar a bajas magnitudes de conversión, para favorecer la producción de monoolefinas.

5

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar alcoholarilsulfonatos del tipo detergente. Otro objeto es preparar alcoholarilsulfonatos del tipo de detergente a partir de monoolefinas, usando un catalizador mejorado para deshidrogenar parafinas para formar monoolefinas.

15

Estos y otros objetos se proporcionan en un procedimiento para producir monoolefinas a partir de parafinas que tienen una longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono, que comprende hacer pasar una mezcla de parafinas e hidrógeno a una VENT de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 cc/cc/h, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 650°C, en contacto con un catalizador que comprende: de aproximadamente 0,002 por ciento en peso

20

25

5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de un primer
componente elegido del grupo que consta de metales
del grupo IB, óxidos de metales del grupo IB y mez-
clas de ellos; de aproximadamente 0,005 por ciento
10 en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de
un segundo componente elegido del grupo que consta
de metales nobles de las familias del platino y pa-
ladio, óxidos de metal noble de las familias del
platino y paladio, y mezclas de ellos, siendo depo-
15 sitados los componentes primero y segundo sobre la
superficie de una base de catalizador, de alúmina,
que tiene un área superficial de al menos 10 metros
cuadrados por gramo (m^2/g), un factor de acidez me-
nor que 2,0 por ciento en peso, y un volumen de ma-
20 croporos de al menos 0,05 centímetros cúbicos por
gramo (cc/g); en dicho procedimiento la mejora que
comprende calcinar la base de catalizador, de alú-
mina, a una temperatura de al menos aproximadamente
800°C, durante un tiempo suficiente para reducir el
25 área superficial de la base de catalizador, de alú-
mina, a menos de aproximadamente 150 m^2/g .

Para los fines de la invención, el térmi-
no "VHIL" significará el volumen horario de alimen-
tación de hidrocarburo líquido, expresado en centí-
25 metros cúbicos (cc) a 25°C y presión atmosférica nor-

malizada, dividido por el volumen aparente del catalizador, expresado en centímetros cúbicos, estando expresado el término como cc/cc/h. El término "volumen de macroporos" significará el volumen total de poros, expresado en cc, que tienen un diámetro igual a o mayor que aproximadamente 700 angstroms por unidad de peso, expresado en gramos (g), de alúmina, y se mide usando un porosímetro de mercurio Aminco-Winslow Modelo 5-7107 (American Instrument Company), o aparato equivalente para determinar el volumen de poros sujeto a penetración entre 0 y 170 atmósferas, estando el término expresado como cc/g. El término "factor de acidez" significará el craqueo que resulta de hacer pasar una mezcla hidrocarbonada en contacto con una base de catalizador, de alúmina, a 435°C a 440°C, estando expresado el término como tanto por ciento en peso (% en peso).

En términos generales, el procedimiento de la presente invención para preparar alcoholaril sulfonatos del tipo detergente comprende las etapas de separar parafinas normales de una fracción de petróleo, deshidrogenar las parafinas normales para formar monocolefinas, hacer reaccionar las monocolefinas con un compuesto arílico monocíclico tal como benceno, y sulfonar el hidrocarburo alcoholarili

co resultante. El nuevo catalizador de deshidrogenación de la invención comprende un metal u óxido metálico de un elemento del grupo IB de la tabla periódica de los elementos, y un metal noble u óxido de metal noble de las familias del platino o paladio, depositados sobre una base de catalizador, de alúmina, que tiene un área superficial de al menos aproximadamente 10 m²/g, pero menos que aproximadamente 150 m²/g, por calcinación de la base de catalizador, de alúmina, a una temperatura de al menos 800°C. Opcionalmente, se puede depositar sobre el soporte de alúmina un metal u óxido de metal del grupo IA de la tabla periódica de los elementos, para reducir la acidez del soporte de alúmina. Tal catalizador proporciona una conversión notablemente alta a monoolefinas, con una selectividad tal que las cantidades de subproductos indeseables producidas son extraordinariamente bajas, en comparación con los productos producidos utilizando catalizadores de la técnica anterior.

Los materiales de parafina utilizados según la presente invención se pueden derivar de cualquier fuente adecuada, y se pueden preparar, por ejemplo, por reducción de alifáticos de cadena larga producidos por síntesis de Fischer-Tropsch, o

por cualquier otro medio adecuado. Sin embargo, las parafinas normales deseadas se obtienen muy fácilmente a partir de fuentes de petróleo, por métodos conocidos de separación. For ejemplo, se puede obtener un material de parafina adecuado haciendo pasar una fracción de petróleo, de un intervalo de ebullición elegido para que comprenda parafinas de la longitud de cadena apropiada para uso como detergentes, a través de un lecho de tamiz molecular que contiene una zeolita sintética que tiene un diámetro de poro de 5 a 15 angstroms, y preferiblemente un tamaño de poro de aproximadamente 5 angstroms. Tales tamices moleculares y los métodos para su uso en la separación de parafinas de los materiales de alimentación de petróleo son bien conocidos en la técnica, y los materiales de tamiz molecular están disponibles comercialmente de numerosos suministradores.

Dado que por la mayoría de las técnicas de producción se obtiene una mezcla de parafinas normales de longitudes de cadena variables, más bien que una sola parafina normal; es una ventaja de la presente invención el que se pueda emplear una mezcla de parafinas normales. De hecho, para la mayoría de las aplicaciones se pueden obtener resultados comparables con una mezcla que tenga una longitud media

de cadena igual a la longitud única de cadena de una olefina normal pura que resulte ser más deseable para el uso final concreto de interés, con tal de que se elija la mezcla de manera que el intervalo de longitudes de cadena no sea más de aproximadamente 6 átomos de carbono, y preferiblemente no más de aproximadamente 3 o aproximadamente 4 átomos de carbono, respecto a la longitud única de cadena deseada para las olefinas normales puras. Por ejemplo, si se ha hallado que el n-dodecibencenosulfonato es el tensioactivo más deseable para una aplicación concreta de uso final, se pueden obtener resultados semejantes a los que usan n-dodecibencenosulfonato usando una mezcla de n-alcohibencenosulfonatos que tienen una longitud media de cadena de 12, y donde el intervalo de homólogos del grupo alcohol está limitado a desde aproximadamente C_{11} a C_{14} , o incluso más deseablemente de C_{11} a C_{13} . Para aplicaciones en detergente, la mezcla de parafinas tendrá en la mayoría de los casos una longitud media de cadena de C_{10} a C_{15} , con una extensión de no más de 2 a 3 átomos de carbono a cada lado de la media.

Salvo por el uso del catalizador preparado como se describe en la invención, la etapa de deshidrogenación puede ser usual. En la mayoría de los

casos, una deshidrogenación continua efectuada con las parafinas de cadena larga en fase vapor es la más ventajosa, y, debido a la gran actividad específica del catalizador de la presente invención, se puede efectuar satisfactoriamente sin excesivo craqueo o ciclización del material de alimentación de parafina. La temperatura del material catalítico y del material de alimentación de hidrocarburo en contacto con el catalizador puede estar comprendida satisfactoriamente entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 650°C, siendo el intervalo de temperatura preferido, en la mayoría de los casos, de 420°C a 520°C. A temperaturas menores que aproximadamente 400°C, la velocidad de reacción es indeseablemente lenta, y a temperaturas mayores que 650°C tienen lugar excesivas reacciones secundarias. La reacción se puede efectuar a cualquier presión adecuada, de aproximadamente media a aproximadamente diez atmósferas, pero se prefiere efectuar la reacción a de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 atmósferas.

Los vapores de hidrocarburo que se ponen en contacto con el catalizador de deshidrogenación, según la presente invención, están preferiblemente diluidos con hidrógeno, ya que se ha hallado que la presencia de hidrógeno en la corriente de alimenta-

ción, al menos en algunos casos, favorece la formación de monoclefinas y reduce la deposición de carbono sobre el catalizador. La proporción entre hidrógeno y material hidrocarbonado en el material de alimentación se puede variar entre límites relativamente amplios, y, por ejemplo, la proporción molar entre hidrógeno e hidrocarburo saturado puede estar adecuadamente comprendida entre aproximadamente 0,1 a 1 y 50 a 1. Sin embargo, rara vez es ventajoso emplear una proporción molar entre hidrógeno e hidrocarburo saturado mayor que aproximadamente 10 a 1, y la proporción molar preferida entre hidrógeno e hidrocarburo saturado es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1.

La VEHL puede variar entre amplios límites, y, por ejemplo, la VEHL puede estar comprendida entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 100 cc/cc/h. Si la VEHL es mayor que aproximadamente 100 cc/cc/h, el grado de conversión es tan pequeño que requiere un grado de recirculación que no es práctico, por el lecho de catalizador, y si la VEHL es sustancialmente menor que aproximadamente 1,0 cc/cc/h se favorece la formación de cantidades excesivas de subproductos. La VEHL preferida es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 cc/cc/h.

El catalizador usado según la presente in
vención puede comprender cualquier combinación de
uno o más metales del grupo IB o sus óxidos, y uno
o más metales nobles u óxidos de las familias del
5 platino o paladio, siempre que los metales estén de
positados apropiadamente en las proporciones y can-
tidades correctas, sobre una base de catalizador
apropiada, de alúmina. Se requiere que la alúmina
usada como base de catalizador según la presente in
10 vención tenga ciertas propiedades químicas y físi-
cas. La base de catalizador, de alúmina, ha de so-
portar las condiciones a las que será sometida du-
rante la preparación, el uso o la regeneración. Ade-
más, la base de catalizador, de alúmina, tras la cal-
15 cinación, ha de tener un área superficial entre apro-
ximadamente 10 m²/g y aproximadamente 150 m²/g, y
preferiblemente debe tener un área superficial en-
tre aproximadamente 25 m²/g y aproximadamente 120
m²/g. No hay límite superior en cuanto al área su-
20 perficial por gramo que puede tener la base de cata-
lizador, de alúmina, antes de la calcinación, pero
es difícil preparar una base de catalizador, de alú-
mina, que sea térmicamente estable y que tenga un
área superficial, antes de la calcinación, de más
25 de aproximadamente 450 m²/g, de manera que este cons

tituye un límite superior práctico. Análogamente, la base de catalizador, de alúmina, ha de tener un volumen de macroporos de al menos 0,05 cc/g. No hay límite superior en cuanto al volumen de macroporos que puede tener la base de catalizador, de alúmina, siempre que se cumplan los requisitos antes expuestos.

La base de catalizador, de alúmina, puede tener cualquier forma física adecuada, y, por ejemplo, puede estar adecuadamente en forma de esferas, tabletas cilíndricas o agregados que tengan diámetros medios de aproximadamente 0,4 a 12,7 mm. Sin embargo, el tamaño de partícula es de importancia secundaria, siempre que se cumplan los demás requisitos aquí expuestos, y las partículas de base de catalizador, de alúmina, pueden tener casi cualquier diámetro medio conveniente.

En el procedimiento de la presente invención es importante reducir el área superficial de la base de catalizador, de alúmina, a menos de aproximadamente 150 m²/g. Como es sabido por los expertos en la técnica, si la base de catalizador, de alúmina, tiene un área superficial de menos de aproximadamente 10 m²/g, el catalizador resultante no es suficientemente activo para preparar monoolefinas eco-

nómicamente. Por otra parte, se halló sorprendente-
mente, por el procedimiento de la presente invención,
que si la base de catalizador, de alúmina, tenía un
área superficial de más de aproximadamente 150 m²/g,
5 la cantidad de subproductos formados durante la reac-
ción de deshidrogenación aumentaba. Así, el área su-
perficial de la base de catalizador, de alúmina, se
debe mantener entre aproximadamente 10 m²/g y 150
m²/g, y se prefiere mantener el área superficial en-
10 tre aproximadamente 25 m²/g y 120 m²/g.

Para preparar la base de catalizador, de
alúmina, para el procedimiento de la invención, la
base de catalizador, de alúmina, se calienta a una
temperatura de aproximadamente 800°C, no solo para
15 asegurar que la alúmina sea térmicamente estable
bajo las condiciones de preparación, uso o regenera-
ción de los catalizadores, sino también para redu-
cir el área superficial a aproximadamente 150 m²/g
o más. A temperaturas de calcinación de menos de
20 aproximadamente 800°C, los efectos deseables que
se consiguen por los catalizadores de la invención
no se consiguen. Por otra parte, la calcinación du-
rante demasiado tiempo, o a una temperatura demasia-
do alta, puede sinterizar la alúmina en tal medida
25 que sea insatisfactoria para uso como base de cata-

lizador, de alúmina. Se prefiere usar temperaturas entre aproximadamente 800°C y aproximadamente 1200°C, y se prefiere aún más usar temperaturas entre aproximadamente 900°C y aproximadamente 1100°C.

5

El tiempo y la temperatura de calcinación afectan al área superficial de la base de catalizador, de alúmina. El tiempo y la temperatura requeridos para reducir el área superficial a menos de aproximadamente 150 m²/g, y preferiblemente a menos de 120 m²/g, según la presente invención, se pueden determinar fácilmente por medidas de área superficial, como se les ocurrirá a los expertos en la técnica. Generalmente, es suficiente la calcinación a aproximadamente 1000°C durante aproximadamente 30 minutos. La calcinación durante hasta 25 horas no parece ser beneficiosa, aunque la calcinación durante tan largo tiempo no es perjudicial, particularmente a temperaturas menores, por ejemplo 800°C.

10

15

20

25

Después de haber calcinado la base de catalizador, de alúmina, se somete a comprobación del factor de acidez. El factor de acidez se determina poniendo la base de catalizador, de alúmina calcinada, en un reactor a una temperatura de 435°C a 440°C, mientras se pone en contacto la base de catalizador, de alúmina, en el reactor, con una mezcla hidrocarbo

nada de 92% en peso de n-dodecano y 8% en peso de n-alfa-dodeceno, mezclada con hidrógeno en proporción molar de 2 partes de hidrógeno por 1 parte de mezcla hidrocarbonada. La mezcla de hidrocarburo-hidrógeno se debe pasar sobre la base de catalizador, de alúmina, bajo una presión de 760 torr (\pm 20 torr) y a una VHSV de 4,65 cc/cc/h. Tras haber pasado la mezcla hidrocarbonada sobre la base de catalizador, de alúmina, la mezcla hidrocarbonada se analiza luego por cromatografía de gas, en la que la columna cromatográfica está rellena con un sustrato para dividir la mezcla según punto de ebullición y polaridad. Un sustrato adecuado y preferido para la columna cromatográfica es 1% en peso de nitrato de plata más 18% en peso de polietilenglicol Carbowax 20 M sobre tierra de diatomeas Chromosorb W. El valor numérico del % en peso de material, basado en el peso total de la mezcla hidrocarbonada introducida en la columna, que se eluye de la columna antes que el n-dodecano, representa el "factor de acidez", tal como este término se emplea aquí. El factor de acidez no debe ser mayor que 2,0% en peso, y preferiblemente no mayor que 1,0% en peso. Si la base de catalizador, de alúmina, tiene una acidez tal que resulta una gran cantidad de craqueo, la acidez del

material de soporte es insatisfactoria para uso según la presente invención.

Tras haber sido calcinada la base de catalizador, de alúmina, se puede usar para preparar los catalizadores de la presente invención de manera sencilla, como se les ocurrirá a los expertos en la técnica. El metal del grupo IB u óxido del grupo IB puede ser cobre, plata u oro, u óxidos de cobre, plata y oro. La plata o el óxido de plata proporcionan excelentes resultados, aunque en la mayoría de los casos se prefieren el cobre o la plata, o mezclas de ellos. Debido a su bajo precio y fácil disponibilidad se prefiere el cobre. La cantidad de metal del grupo IB u óxido de metal del grupo IB depositada sobre la superficie de la base del catalizador se puede variar dentro de amplios límites. Tan poco como aproximadamente 0,002% en peso de un metal del grupo IB proporcionará un catalizador mejorado según el procedimiento de la invención. Por otra parte, tanto como 25% a 50% en peso del metal u óxido de metal del grupo IB se puede usar sobre la base de catalizador, de alúmina, aunque tales cantidades grandes no son generalmente ventajosas, ya que el uso de tales cantidades grandes tiende a reducir el área superficial disponible de catalizador. Ra

ra vez es ventajoso emplear más de aproximadamente 10% en peso del metal u óxido de metal del grupo IB, basado en el peso global de catalizador. La cantidad preferida de metal u óxido de metal del grupo IB es por lo general de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 4% en peso.

Los metales nobles de las familias del platino o paladio para uso en la preparación de un catalizador según la presente invención incluyen el iridio, osmio, paladio, rutenio, rodio, platino o mezclas de ellos. Para producir resultados aceptables se requiere tan poco como 0,005% de metal noble u óxido de metal noble, basado en el peso global del material catalizador. Se prefiere usar al menos aproximadamente 0,02% en peso, y de preferencia aproximadamente 0,1% en peso. El exceso de metal noble no es perjudicial para la actividad o selectividad del catalizador, y si se desea se puede usar tanto como aproximadamente 5% en peso de metal noble u óxido de metal noble, aunque pocas veces o ninguna hay ventaja en utilizar un catalizador que contenga más de aproximadamente 1% o 2% en peso de metal noble u óxido de metal noble.

Los metales del grupo IB y metales nobles de las familias del platino y paladio se pueden de-

positar sobre la base de catalizador, de alúmina, según la presente invención, en forma metálica o como óxidos de metal. Dado que el catalizador se emplea normalmente para deshidrogenación en una atmósfera reductora, aunque los metales del catalizador estén inicialmente presentes como óxidos, hay al menos una capa superficial de metal elemental presente sobre los depósitos metálicos durante el uso del catalizador.

Los catalizadores de la presente invención se pueden preparar por cualquiera de un cierto número de medios conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los metales u óxidos metálicos se pueden depositar sobre la base de catalizador, de alúmina, en cualquier secuencia, ya sea antes o después de haber calcinado la base de catalizador, de alúmina, aunque se prefiere calcinar la base de catalizador, de alúmina, antes de que se depositen los metales u óxidos. Como ejemplo, los metales se pueden vaporizar y depositar sobre una base de catalizador, de alúmina, enfriada, en las proporciones correctas. Sin embargo, se prefiere sumergir la base de catalizador, de alúmina, en una solución o soluciones de sales descomponibles térmicamente de los metales a emplear, y calentar luego la base de cata

5 lizador, de alúmina, impregnada, que contiene las sales descomponibles térmicamente, para liberar los metales sobre la base. El metal o metales del grupo IB y el metal o metales nobles se pueden depositar simultáneamente, usando una solución que contiene sales de ambos, o alternativamente se puede aplicar el metal del grupo IB y calentar el material de catalizador intermedio a una temperatura alta, que dé como resultado la descomposición de la sal de metal del grupo IB, y el material calcinado se impregna después de ello con una solución de una o más sales de metal noble, y este es el método que se prefiere. Por otra parte, el metal noble se puede aplicar primero, seguido por aplicación del metal o metales del grupo IB.

10 Las sales del grupo IB preferidas son los nitratos, tal como nitrato de cobre, nitrato de plata, y similares, o los carbonatos básicos de esos metales, disueltos en solución de hidróxido amónico. Se prefieren los nitratos. Las sales de metal noble preferidas son los diamino-dinitritos, tal como diamino-dinitrito de platino y diamino-dinitrito de paladio, y los amino-hidróxidos de metal noble, tal como dihidroxidiamina platinosa y dihidroxidiamina de paladio. Estas sales de metal noble se

pueden aplicar ventajosamente a la base de catalizador, de alúmina, a partir de una solución en hidróxido amónico acuoso.

5 Como es sabido por los expertos en la técnica, se puede usar opcionalmente un metal alcalino con el metal noble y el metal u óxido de metal de los elementos del grupo IB, en un catalizador de deshidrogenación. Cuando se usa un metal alcalino en la presente composición catalítica, se necesita
10 al menos 0,01% en peso de la composición catalítica total, y se prefiere usar una concentración de metal alcalino comprendida entre 0,01 y 20% en peso. Se prefiere más que la cantidad de metal alcalino presente en el catalizador esté comprendida
15 entre aproximadamente 0,02 y 5% en peso de la composición catalítica total. Si se usa un metal alcalino además del metal noble y metal u óxido de metal de los elementos del grupo IB, se prefiere usualmente que el metal alcalino se incorpore en el catalizador antes de la impregnación de la base de catali
20 zador, de alúmina, con el metal noble. El metal alcalino se puede incorporar por coprecipitación, impregnación u otro método conveniente. Entre los metales alcalinos útiles en la presente invención están el
25 sodio, potasio, litio, rubidio y cesio. Se prefiere

ren el sodio y potasio.

Después de la deshidrogenación de las parafinas según el procedimiento de la presente invención, las monoclefinas se separan de los demás componentes de la mezcla de reacción y se recuperan por cualquier método adecuado que se le pueda ocurrir a los expertos en la técnica. El método preferido para separar las monoclefinas de los hidrocarburos sin reaccionar comprende hacer reaccionar las monoclefinas con un hidrocarburo aromático seleccionado, en presencia de parafinas sin reaccionar, y separar después de ello los alcohilaromáticos resultantes de las parafinas sin reaccionar, por destilación.

Cualquier hidrocarburo aromático adecuado se puede emplear para reacción con las monoclefinas producidas según la presente invención, y ejemplos de hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen el tolueno, xileno, cumeno y otros alcohilbencenos inferiores en los que el número de cadenas laterales de alcohol no exceda de aproximadamente 2, y la longitud de cadena de alcohol, en cada caso, no sea mayor que 4 átomos de carbono. El aromático preferido es el benceno.

La reacción de alcoholación se puede efectuar

5 tuar de manera conveniente como es sabido por los
 expertos en la técnica, utilizando cualquier cata-
 lizador de Friedel-Crafts tal como cloruro de alu-
 minio, trifluoruro de boro, fluoruro de hidrógeno
 y similares. El catalizador de alcoholación prefe-
 rido es el fluoruro de hidrógeno. La temperatura
 de reacción específica para la reacción de alcoholi-
 lación depende del catalizador concreto de alcoholi-
10 lación y de otras consideraciones, pero en la mayo-
 ría de los casos estará comprendida entre aproxima-
 damente -20°C y $+30^{\circ}\text{C}$. Usando fluoruro de hidrógeno
 como catalizador de alcoholación se usa generalmen-
 te una temperatura de reacción de -10°C a aproxima-
 damente $+10^{\circ}\text{C}$, a no ser que se desee una temperatu-
15 ra más alta para reducir la formación de compuestos
 orgánicos que contienen flúor.

 La proporción entre catalizador y olefinas
 es usual, como se le ocurrirá a los expertos en la
 técnica, y la proporción preferida dependerá del ca-
20 talizador concreto de alcoholación empleado. Cuan-
 do se emplee fluoruro de hidrógeno como catalizador
 de alcoholación, la proporción molar entre olefina
 y catalizador puede estar comprendida entre aproxi-
 madamente 1:5 y aproximadamente 1:25, siendo la pro-
25 porción preferida de aproximadamente 1:15 a aproxi-

madamente 1:20.

La reacción de alcoholación se puede efectuar bajo amplio intervalo de presiones, como se les ocurrirá a los expertos en la técnica. Se pueden obtener resultados satisfactorios a una presión comprendida entre 0,1 y 10 atmósferas o más, pero la reacción de alcoholación se puede efectuar satisfactoriamente a presión sustancialmente atmosférica.

Como es sabido por los expertos en la técnica, generalmente es ventajoso emplear un exceso del reaccionante aromático, para minimizar la formación de subproductos en los que un núcleo aromático único está sustituido con una pluralidad de grupos alcoholo. Debido a las mayores cantidades de material que se han de manipular, generalmente no es práctico emplear una proporción entre aromático y olefina mayor de aproximadamente 30:1, y rara vez es ventajoso emplear una proporción entre aromático y olefina mayor de aproximadamente 10:1. Por otra parte, se puede usar una proporción entre aromático y olefina tan baja como 1:1, si es aceptable un producto de reacción que contenga un tanto por ciento relativamente alto de aromáticos polisustituídos. Se prefiere una proporción molar en

tre reaccionante aromático y olefina de al menos aproximadamente 5:1.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5

La invención se ilustra por, pero no se limita a, los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

10

Este ejemplo ilustra los resultados que se obtienen cuando se pone en contacto una parafina con un catalizador preparado según las enseñanzas de la técnica anterior.

15

20

25

En un horno que tiene la capacidad de calentarse hasta 1100°C se calcinaron, durante dos horas a aproximadamente 600°C, aproximadamente 100 partes de gránulos de alúmina KA 101 (disponibles comercialmente de Kaiser Aluminum Company) que tenían un diámetro de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5 centímetros, un área superficial de aproximadamente 296 m²/g, según se determina por el método Brunauer-Emmett-Teller de adsorción de nitrógeno, y un volumen de macroporos de aproximadamente 0,18 cc/g. Se volvió a determinar el área

superficial de la alúmina, y se halló que era aproximadamente $190 \text{ m}^2/\text{g}$. El volumen de macroporos de la alúmina no cambió.

5 Aproximadamente 500 partes de los gránulos de alúmina calcinada se pusieron en un recipiente adecuado equipado con un agitador de baja velocidad. Luego se añadió una solución de nitrato de cobre que contenía 10 partes en peso de cobre, mientras se agitaba, para saturar los gránulos de alúmina con una solución de nitrato de cobre. Los gránulos de alúmina tratados fueron secados a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 16 horas, y calcinados a aproximadamente 430°C durante dos horas, y se dejaron enfriar. Los gránulos de alúmina enfriados se pusieron de nuevo en el recipiente, y se agitaron suavemente con una solución amoniacal de diamino-dinitrito de platino que contenía aproximadamente 2,5 partes en peso de platino, diluída hasta el volumen requerido para saturar los gránulos de alúmina. Luego se secaron los gránulos de alúmina a 120°C durante 16 horas, y se calcinaron a aproximadamente 430°C durante dos horas. Los gránulos de alúmina tratados contenían aproximadamente 1,4 gramos de cobre y aproximadamente 0,35 gramos de platino por 100 cc (aproximadamente 70 g) de catalizador.

10

15

20

25

El catalizador se puso luego en un reactor de laboratorio mantenido a aproximadamente 440°C, y un gas de alimentación de hidrógeno y dodecano normal (pureza del 99%), que tenía una proporción molar entre hidrógeno y parafina de 8:1, se hizo pasar por el reactor a una VENT de 32 cc/cc/h, y a una presión de 1,68 atmósferas absolutas. Muestras líquidas se retiraron del colector de producto del reactor, entre las horas 34ª y 46ª de la experiencia, y se analizaron por espectrometría de masas y cromatografía gas-líquido, con los siguientes resultados. Extremos ligeros, 0,1%; monocolefina, 10,6%; triolefinas y aromáticos, 0,3%.

15 EJEMPLO II

Este ejemplo ilustra los resultados que se obtienen cuando una parafina se pone en contacto con un catalizador preparado según las enseñanzas de la presente invención.

20 Se repitió el método del Ejemplo I, salvo en que los gránulos de alúmina se calcinaron a 1000°C durante seis horas. El área superficial de la alúmina calcinada se redujo de aproximadamente 296 m²/g a 48 m²/g, y el volumen de macroporos se aumentó desde

0,18 a 0,25 cc/g. El reactor de deshidrogenación se mantuvo a 450°C. Muestras de líquido retiradas del colector de producto del reactor entre las horas 6ª y 10ª de la experiencia, se analizaron con los siguientes resultados. Extremos ligeros, no detectables; monoclefina, 10,6%; trioclefina y aromáticos, 0,1%.

Así, se puede ver que a la misma conversión a monoclefina el nivel de impurezas en la monoclefina se redujo cuatro veces, mediante el uso del catalizador de la presente invención.

EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra los resultados que se obtienen cuando se pone en contacto una parafina con un catalizador preparado según las enseñanzas de la técnica anterior, usando una base de catalizador, de alúmina diferente.

Se repitió el método del Ejemplo I, salvo en que la base de catalizador, de alúmina, fué granu- los de alúmina SAS (disponibles comercialmente de Kaiser Aluminum Company), que tienen un diámetro de aproximadamente 0,2 a 0,4 centímetros, un área superficial de aproximadamente 222 m²/g, y un volumen de

macroporos de 0,18 cc/g. Tras calcinación durante dos horas a aproximadamente 600°C, el área superficial de la alúmina era aproximadamente 206 m²/g, y el volumen de macroporos era 0,19 cc/g.

5 La deshidrogenación se efectuó a 430°C a una VEHL de 15 cc/cc/h, con proporción molar entre hidrógeno y parafina de 2, y a una presión de 1,27 atmósferas absolutas.

10 Las muestras de líquido retiradas del colector de producto del reactor, entre las horas 24^a y 26^a de la experiencia, se analizaron con los siguientes resultados. Monocolefinas, 13,1%; triolefinas y aromáticos, 0,7%.

15 EJEMPLO IV

Este ejemplo ilustra los resultados que se obtienen cuando se pone en contacto una parafina con un catalizador preparado según las enseñanzas de la presente invención, usando una base de ca-
20 talizador, de alúmina, diferente.

Se repitió el método del Ejemplo III, salvo en que la alúmina se calcinó. Tras calcinación a
25 1000°C, el área superficial de los gránulos de alúmina era 80 m²/g, y el volumen de macroporos era

0,20 cc/g.

5 Las muestras de líquido retiradas del colector de producto entre las horas 24^a y 26^a fueron analizadas con los siguientes resultados. Monocolefinas, 13,2%; triolefinas y aromáticos, 0,3%. Así, se puede ver que a la misma conversión de monocolefina en los Ejemplos III y IV, la formación de triolefinas y aromáticos se redujo a la mitad cuando se usó una base de catalizador, de alúmina, calcinada.

10 Los resultados de los Ejemplos I a IV, usando el reactor de laboratorio, son semejantes a los que se obtendrían en una instalación de producción comercial.

15 Aunque la invención se ha descrito en términos de realizaciones específicas que se exponen en considerable detalle, se ha de entender que ello es a título de ilustración solamente, y que la invención no está necesariamente limitada a ellas, ya que realizaciones y técnicas de funcionamiento alternativas se harán evidentes para los expertos en la técnica a la vista de la exposición. Por tanto, se considera que se pueden hacer modificaciones sin salirse del espíritu de la invención descrita.

20

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 30

de Agosto de 1974, bajo el N° 501.910, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Método para producir monoolefinas a partir de parafinas que tienen una longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono, que comprende hacer pasar una mezcla de parafinas e hidrógeno a una VENTIL de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 650°C, en contacto
20 con un catalizador que comprende de aproximadamente 0,002 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de un primer componente elegido del grupo que consta de metales del grupo IB, óxidos de metales
25 del grupo IB, y mezclas de ellos; de aproximadamente

14.S.75.

0,005 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de un segundo componente elegido del grupo que consta de metales nobles de las familias del platino y paladio, óxidos de metales nobles de las familias del platino y paladio, y mezclas de ellos, estando depositados los componentes primero y segundo sobre la superficie de una base de catalizador, de alúmina, que tiene un área superficial de al menos 10 metros cuadrados por gramo, un factor de acidez menor de 2,0 y un volumen de macroporos de al menos 0,005 cc/g; caracterizado por calcinar la base de catalizador, de alúmina, a una temperatura de al menos aproximadamente 800°C, durante un tiempo suficiente para reducir el área superficial de la base de catalizador, de alúmina, a menos de 150 m²/g.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la base de catalizador, de alúmina, se calcina a una temperatura entre aproximadamente 800°C y aproximadamente 1200°C.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la base de catalizador, de alúmina, se calcina durante un tiempo suficiente para reducir el área superficial de la base de catalizador, de alúmina, a entre aproximadamente 25 m²/g y 120 m²/g.

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende calcinar la base de catalizador, de alúmina, a una temperatura entre aproximadamente 900°C y 1100°C.

5 5ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el primer componente comprende de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 4 por ciento en peso de cobre.

10 6ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el segundo componente comprende de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 2 por ciento en peso de platino.

15 7ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se deposita de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso de un metal alcalino sobre la base de catalizador, de alúmina.

20 8ª.- Método según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el metal alcalino se elige del grupo que consta de sodio y potasio.

9ª.- Método para producir monoolefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

25

15.8.75.

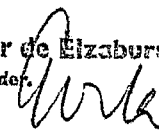
Esta Memoria consta de treinta y cuatro
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 AGO. 1975

P. A.

Oscar de Eizaburu
Por Poder.



15.8.75.
MJP/.