



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 018**

51 Int. Cl.:
C10G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02724171 .0**

86 Fecha de presentación : **15.02.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1360262**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2003**

54 Título: **Procedimiento para preparar olefinas ramificadas, hidrocarburos (alquil ramificado)-aromáticos y (alquil ramificado)arilsulfonatos.**

30 Prioridad: **15.02.2001 US 269064 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es: **Ayoub, Paul, Marie;
Fenouil, Laurent, Alain y
Murray, Brendan, Dermot**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 268 018 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar olefinas ramificadas, hidrocarburos (alquil ramificado)-aromáticos y (alquil ramificado)-arilsulfonatos.

5

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para preparar alquil ramificado-arilsulfonatos. Esta invención también se refiere a un proceso para preparar hidrocarburos (alquil ramificado)-aromáticos intermedios.

10

Antecedentes de la invención

Los documentos WO-A-99/05244, WO-A-99/05082 y US-A-6111158 se refieren a tensioactivos de alquil-arilsulfonatos en los cuales los grupos alquilo son ramificados. Las fuentes de los grupos alquilo son, por ejemplo, parafinas con ramificación limitada obtenidas por deslinealización de parafinas lineales.

15

La patente de EE.UU. 6.111.158 se refiere a un proceso para producir fenil-alcanos que tienen grupos alquilo alifáticos ligeramente ramificados, en donde el proceso comprende poner en contacto moléculas de monoolefina con un compuesto arílico en condiciones de alquilación con una zeolita que tiene una estructura de tipo NES, tal como NU-87. Los fenil-alcanos producidos tienen grupos alifáticos ligeramente ramificados que se usan para producir alquil-bencenosulfonatos.

20

La patente de EE.UU. 5.849.960 se refiere a sulfatos tensioactivos basados en alcoholes ramificados. Los alcoholes ramificados en cuestión tienen un número medio de ramificaciones de cadena por molécula de al menos 0,5. La ramificación comprende no solamente ramificaciones de metilo, sino también ramificaciones de etilo, aunque no están excluidas ramificaciones más largas. Los alcoholes ramificados se preparan a partir de olefinas ramificadas, las cuales se preparan isomerizando la cadena principal de las olefinas lineales.

25

El mercado pide continuamente mejoras en las prestaciones de las formulaciones de detergentes existentes, entre otras cosas para mejorar los tensioactivos actuales en las formulaciones detergentes. Por ejemplo, el mercado del lavado de ropa pide mejoras en la biodegradabilidad de los tensioactivos, su solubilidad en agua fría y su detergencia en agua fría. Se busca al menos una mejora en el equilibrio de propiedades. Por la expresión "una mejora en el equilibrio de propiedades" se quiere decir que esté mejorada al menos una propiedad, mientras que al mismo tiempo no se deteriore al menos una de las otras propiedades.

30

Las propiedades relevantes de prestaciones son biodegradabilidad, solubilidad en agua fría y detergencia en agua fría, por ejemplo detergencia en agua fría en agua de baja dureza y en agua de alta dureza. Otras propiedades relevantes de prestaciones son la compatibilidad de los tensioactivos de alquilarilsulfonato con otros componentes presentes en las formulaciones detergentes, como se describe más adelante, en particular la compatibilidad con las enzimas, es decir, la incapacidad de los tensioactivos de alquilarilsulfonato para desnaturalizar las enzimas durante el almacenamiento en un medio acuoso. De nuevo otras propiedades relevantes de prestaciones, en particular para aplicaciones de cuidado personal, son suavidad para la piel y los ojos y la capacidad de alta formación de espuma, proporcionando preferiblemente una espuma con una estructura fina de sus celdillas. Adicionalmente, se busca una prestación mejorada como producto químico para aplicaciones mejoradas en la recuperación de petróleo y para la eliminación de vertidos petrolíferos, es decir, una capacidad mejorada para emulsionar sistemas de aceite/agua y aceite/salmuera y estabilizar emulsiones de aceite y agua o salmuera, en particular a temperatura elevada. Independientemente, la presente invención busca proporcionar un método para la fabricación de tensioactivos de alquilarilsulfonato que sea más versátil y, económicamente más atractivo que los métodos conocidos.

35

Sumario de la invención

De acuerdo con esta invención, los tensioactivos de alquilarilsulfonato se preparan deshidrogenando parafinas ramificadas seleccionadas para producir olefinas ramificadas. Estas olefinas ramificadas pueden ser convertidas en hidrocarburos alquil ramificados-aromáticos y subsiguientemente en tensioactivos de alquilarilsulfonato. Una ventaja de esta invención es que los tensioactivos y sus productos intermedios pueden fabricarse con un contenido muy bajo de moléculas que tienen una cadena de carbono lineal. Otra ventaja de la invención es que se pueden preparar productos en los cuales las moléculas tienen un bajo contenido de ramificaciones que tienen tres o más átomos de carbono. También, una ventaja de la invención es que se pueden obtener productos en los cuales las moléculas tienen un bajo contenido de átomos de carbono alifáticos cuaternarios. Sin desear vincularse a ninguna teoría, se cree que la presencia de átomos de carbono alifáticos cuaternarios en las moléculas de los tensioactivos de alquil ramificado-arilsulfonato previenen en cierto grado su biodegradación y por lo tanto se prefiere evitar la presencia de átomos de carbono alifáticos cuaternarios en la composición isoparafínica. De hecho, se ha determinado que la presencia de 0,5% o menos de átomos de carbono alifáticos cuaternarios en las moléculas de los tensioactivos hace que los tensioactivos sean sustancialmente más biodegradables.

50

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para preparar olefinas ramificadas, comprendiendo este proceso deshidrogenar una composición isoparafínica que comprende 0,5% o menos de átomos de carbono alifáticos cuaternarios sobre un catalizador adecuado, habiendo sido obtenida esta composición isoparafínica por hi-

drocraqueo e hidroisomerización de una cera parafínica y cuya composición isoparafínica comprende parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 7 a 18, estando ramificadas de estas parafinas al menos una porción de las moléculas, siendo el número medio de ramificaciones por molécula de parafina de 0,5 a 2,5 y comprendiendo las ramificaciones metilo y opcionalmente etilo, comprendiendo las olefinas ramificadas 0,5% o menos de hidrocarburos alifáticos cuaternarios, en donde dicha cera parafínica se obtiene en una síntesis de Fischer-Tropsch.

La presente invención también proporciona un proceso para preparar hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos, comprendiendo el proceso poner en contacto olefinas ramificadas con un hidrocarburo aromático bajo condiciones de alquilación, habiendo sido obtenidas las olefinas ramificadas por un proceso que comprende deshidrogenar una composición isoparafínica sobre un catalizador adecuado, comprendiendo la composición isoparafínica parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 7 a 35, de las cuales al menos una porción de las moléculas están ramificadas, siendo el número medio de ramificaciones por molécula de parafina al menos 0,5 y comprendiendo las ramificaciones metilo y opcionalmente etilo. En particular la presente invención proporciona un proceso para preparar hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos, comprendiendo dicho proceso poner en contacto olefinas ramificadas con un hidrocarburo aromático bajo condiciones de alquilación, habiéndose obtenido las olefinas ramificadas por un proceso que comprende deshidrogenar una composición isoparafínica que comprende 0,5% o menos de átomos de carbono alifáticos cuaternarios sobre un catalizador adecuado, habiéndose obtenido la composición isoparafínica por hidrocrqueo e hidroisomerización de una cera parafínica y la composición isoparafínica comprende parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 7 a 35, de las cuales al menos una porción de las moléculas están ramificadas, siendo el número medio de ramificaciones por molécula de parafina 0,5 a 2,5 y las ramificaciones comprenden metilo y opcionalmente etilo, comprendiendo dichas olefinas ramificadas 0,5% o menos de hidrocarburos alifáticos cuaternarios, en donde dicha cera parafínica se obtiene en una síntesis de Fischer-Tropsch.

La invención también proporciona un proceso para preparar alquil ramificado-arilsulfonatos, que comprende sulfonar hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos, habiéndose preparado los hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos por el proceso para preparar hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos de acuerdo con la presente invención.

Sin desear vincularse a ninguna teoría, se cree que cualquier mejora en las propiedades de prestaciones de los alquil ramificado-arilsulfonatos preparados de acuerdo con esta invención, en comparación con los alquil ramificado-arilsulfonatos conocidos, reside en una diferencia en la distribución de las ramificaciones a lo largo de las cadenas parafínicas respectivas, Tales diferencias en la distribución de las ramificaciones son realmente inesperadas en vista de la técnica anterior y, por lo tanto, son inventivas.

Descripción detallada de la invención

Tal como se describe en la presente memoria, la composición isoparafínica y las composiciones de olefinas ramificadas, compuestos alquil ramificado-aromáticos y alquil ramificado-arilsulfonatos derivados de los mismos son generalmente mezclas que comprenden moléculas con diferentes números de carbono consecutivos. Típicamente, al menos 75% en peso, más típicamente al menos 90% en peso, de estas composiciones representan una gama de moléculas de las cuales las moléculas más pesadas comprenden como máximo 6 átomos de carbono más que las moléculas más ligeras.

La composición isoparafínica comprende parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 7 a 35, estando ramificadas al menos una porción de dichas parafinas. Preferiblemente, la composición isoparafínica comprende parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 7 a 18, más preferiblemente de 10 a 18. Preferiblemente al menos 75% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso de la composición isoparafínica consiste en parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 10 a 18. En la práctica, frecuentemente como máximo 99,99% en peso, más frecuentemente como máximo 99,9% en peso de la composición isoparafínica consiste en parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 10 a 18. Se prefiere que la composición isoparafínica comprenda parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 11 a 14, en cuyo caso preferiblemente al menos 75% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, de la composición isoparafínica consiste en parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 11 a 14. En la práctica, frecuentemente como máximo 99,99% en peso, más frecuentemente como máximo 99,9% en peso de la composición isoparafínica consiste en parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 11 a 14. Estas selecciones se basan en los efectos que las parafinas de un menor número de carbonos producen finalmente tensioactivos, que son más volátiles, y que las parafinas de un mayor número de carbonos producen finalmente tensioactivos con una menor solubilidad en agua.

El número medio de ramificaciones por molécula de parafina presentes en la composición isoparafínica es al menos 0,5, calculado sobre el total de las parafinas ramificadas y, si están presentes, las parafinas lineales. Convenientemente, el número medio de ramificaciones es al menos 0,7, y más convenientemente al menos 0,8, por ejemplo 1,0. Convenientemente el número medio de ramificaciones es como máximo 2,0, preferiblemente como máximo 1,8, y en particular como máximo 1,4.

El número de ramificaciones de metilo presentes en la composición isoparafínica es convenientemente al menos 20%, más convenientemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50% del número total de ramificaciones. En la práctica, el número de ramificaciones de metilo es frecuentemente como máximo 99%, más frecuentemente como máximo 98% del número total de ramificaciones. Si están presentes, el número de ramificaciones de etilo es convenientemente al menos 0,1%, en particular al menos 1%, más en particular al menos 2% del número total de ramificaciones.

ES 2 268 018 T3

Convenientemente, el número de ramificaciones de etilo es como máximo 20%, en particular como máximo 15%, más particularmente como máximo 10% del número total de ramificaciones. El número de cualesquiera ramificaciones, si están presentes, diferentes a las ramificaciones de metilo y de etilo, puede ser menor que 10%, en particular menor que 5% del número total de ramificaciones. El número de cualesquiera ramificaciones, si están presentes, diferentes de las ramificaciones de metilo y etilo, puede ser mayor que 0,1%, típicamente mayor que 1% del número total de ramificaciones.

Para cualquier aplicación, y particularmente para aplicaciones en donde la biodegradabilidad sea importante, el número de átomos de carbono alifáticos cuaternarios es 0,5% o menos, más preferiblemente menor que 0,5%, y en particular menor que 0,3%. En la práctica el número de átomos de carbono alifáticos cuaternarios presentes en la composición isoparafínica es frecuentemente mayor que 0,01% de los átomos de carbono alifáticos presentes, más frecuentemente mayor que 0,02%.

El contenido de parafinas ramificadas de la composición isoparafínica es típicamente al menos 50% en peso, más típicamente al menos 70% en peso, de manera aun más típica al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, en particular al menos 99,9% en peso, con relación al peso de la composición isoparafínica. En la práctica el contenido de parafinas ramificadas es frecuentemente como máximo 99,99% en peso, más frecuentemente como máximo 99,95% en peso, con relación al peso de la composición isoparafínica. El contenido de parafinas lineales de la composición isoparafínica es típicamente como máximo 50% en peso, más típicamente como máximo 30% en peso, de manera aun más típica como máximo 10% en peso, preferiblemente como máximo 5% en peso, más preferiblemente como máximo 1% en peso, en particular como máximo 0,1% en peso, con relación al peso de la composición isoparafínica. En la práctica el contenido de parafinas lineales es frecuentemente al menos 0,01% en peso, más frecuentemente al menos 0,02% en peso, con relación al peso de la composición isoparafínica. La composición isoparafínica se obtiene por hidroisomerización de una composición parafínica, es decir, una composición que comprende parafinas predominantemente lineales obtenidas, a partir de un proceso de Fischer-Tropsch. Los productos de Fischer-Tropsch tienen generalmente unos contenidos muy bajos de azufre y nitrógeno y son económicos. Los productos Fischer-Tropsch pueden comprender o no comprender productos oxigenados.

La composición isoparafínica se obtiene por hidrocrqueo e hidroisomerización de una cera parafínica obtenida en una síntesis Fischer-Tropsch. La cera parafínica comprende típicamente parafinas lineales que tienen al menos 5 átomos de carbono, preferiblemente al menos 15 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 25 átomos de carbono. En la práctica, la cera parafínica comprende frecuentemente parafinas lineales cuyo número de átomos de carbono puede ser alto, por ejemplo hasta 100 a hasta 200 e incluso más. Las ceras parafínicas obtenidas en una síntesis Fischer-Tropsch tienen contenidos de azufre y nitrógeno generalmente muy bajos y son económicas. El producto obtenido en el proceso de hidrocrqueo/hidroisomerización puede ser fraccionado, por ejemplo, por destilación o de otro modo, con el fin de aislar un producto isoparafínico con la composición deseada. Dicho proceso de hidrocrqueo/hidroisomerización de este tipo y el fraccionamiento subsiguiente son conocidos, por ejemplo, por la patente de EE.UU. 5.833.839. Generalmente, el proceso de hidrocrqueo/hidroisomerización implica el hidrocrqueo con hidroisomerización simultánea.

La composición isoparafínica puede ser tratada para disminuir el contenido de parafinas lineales, con el fin de ajustar favorablemente el número medio de ramificaciones en la composición isoparafínica. Tal separación puede ser efectuada por separación usando un tamiz molecular como absorbente. El tamiz molecular puede ser, por ejemplo, una zeolita 4A, una zeolita 5A, una zeolita X o una zeolita Y. Se puede hacer referencia a la obra "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology*", 4ª edición, Volumen 1, páginas 589-590 y Volumen 16, páginas 911-916; y al "*Handbook of Petroleum Refining Processes*" (R. A. Meyers, Ed.), 2ª edición, páginas 10.45-10.51, 10.75-10.77.

Los catalizadores adecuados para la deshidrogenación de la composición isoparafínica pueden ser seleccionados de un amplio grupo. Por ejemplo, pueden estar basados en un metal o compuesto de metal depositado sobre un soporte poroso, siendo el metal o compuesto de metal uno o más, por ejemplo, de óxido de cromo, óxido de hierro y, preferiblemente, los metales nobles. Se entiende que los metales nobles son los metales del grupo formado por platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y rodio. Los metales nobles preferidos son paladio y, en particular, platino.

Los soportes porosos adecuados pueden ser soportes de naturaleza carbonada, tales como carbón activado, coque o carbón vegetal; sílice o gel de sílice, u otras arcillas o silicatos naturales o sintéticos, por ejemplo hidrotalcitas; cerámicas; óxidos inorgánicos refractarios, tales como alúmina, titanía o magnesia; aluminosilicatos cristalinos naturales o sintéticos, tales como mordenita o faujasita; y combinaciones de dos o más elementos seleccionados de estos grupos. El soporte poroso es preferiblemente una alúmina, en particular gamma-alúmina o eta-alúmina.

La cantidad del metal o compuesto de metal depositado sobre el soporte poroso no es esencial para esta invención. La cantidad puede ser convenientemente seleccionada en el intervalo de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente de 0,02 a 2% en peso, en base al peso del catalizador.

Otros metales pueden estar presentes en el catalizador usado para la deshidrogenación de la composición isoparafínica, en particular en los catalizadores que comprenden un metal noble. Tales metales adicionales pueden ser convenientemente seleccionados del Grupo 3a, Grupo 4a y Grupo 5a de la Tabla Periódica de los Elementos (Véase R. C. Weast (Ed.) "*Handbook of Chemistry and Physics*", 54ª edición, CRC Press, cubierta interna). En particular,

ES 2 268 018 T3

se puede seleccionar indio del Grupo 3a, estaño del Grupo 4a o bismuto del Grupo 5a. Los metales adicionales especialmente adecuados son los metales alcalinos y alcalino-térreos. Los metales alcalinos preferidos son potasio y, en particular, litio.

5 Otros elementos, que pueden estar presentes en el catalizador usado para la deshidrogenación de la composición isoparafínica, son los halógenos, en particular en combinación con un metal del Grupo 4a, más particularmente en combinación con estaño. Un halógeno preferido es cloro.

10 La cantidad de otros metales adicionales o halógenos puede estar independientemente en el intervalo de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente de 0,02 a 2% en peso, en base al peso del catalizador.

15 Los catalizadores adecuados para la deshidrogenación de la composición isoparafínica son, por ejemplo, óxido de cromo sobre gamma-alúmina, platino sobre gamma-alúmina, paladio sobre gamma-alúmina, platino/litio sobre gamma-alúmina, platino/potasio sobre gamma-alúmina, platino/estaño sobre gamma-alúmina, platino/estaño sobre hidrotalcita, platino/indio sobre gamma-alúmina y platino/bismuto sobre gamma-alúmina.

20 La deshidrogenación puede ser realizada en un amplio intervalo de condiciones. Convenientemente la temperatura esté en el intervalo de 300°C a 700°C, más convenientemente en el intervalo de 400°C a 600°C, en particular en el intervalo de 450 a 550°C. La presión total puede ser una presión elevada, tal como en el intervalo de 110 a 1500 kPa absolutos (1,1 a 15 bares absolutos), preferiblemente en el intervalo de 130 a 1000 kPa absolutos (1,3 a 10 bares absolutos), en particular en el intervalo de 150 a 500 kPa absolutos (1,5 a 5 bares absolutos). Con el fin de prevenir la coquización, se puede alimentar hidrógeno junto con la composición isoparafínica. Convenientemente, el hidrógeno y las parafinas presentes en la composición isoparafínica son alimentados en una relación molar en el intervalo de 0,1 a 20, más convenientemente esta relación molar está en el intervalo de 0,5 a 15, en particular esta relación molar está en el intervalo de 1 a 10.

30 El tiempo de residencia en la deshidrogenación se selecciona típicamente de tal modo que el nivel de conversión de la composición isoparafínica se mantenga por debajo de 50% en moles, preferiblemente en el intervalo de 5 a 30% en moles, en particular en el intervalo de 10 a 20% en moles. Al mantener bajo el nivel de conversión, se pueden prevenir en cierto grado las reacciones secundarias, tales como las reacciones de formación de dienos y formación de productos cíclicos. Las parafinas no convertidas y los compuestos deshidrogenados pueden ser separados del producto de deshidrogenación y, si se desea, las parafinas no convertidas pueden ser recicladas a la etapa de deshidrogenación. Dicha separación puede efectuarse por extracción, por destilación extractiva o preferiblemente, usando un tamiz molecular como absorbente. El tamiz molecular puede ser, por ejemplo, una zeolita 4A, una zeolita 5A, una zeolita X o una zeolita Y. Si se desea, las olefinas lineales pueden separarse al menos hasta cierto grado de las olefinas ramificadas, de modo que el contenido de olefinas ramificadas en el producto obtenido de la deshidrogenación se incremente adicionalmente, pero generalmente no se prefiere esta opción.

40 Los expertos en la técnica serán conocedoras de las técnicas para preparar los catalizadores, realizar la etapa de deshidrogenación y realizar las etapas de separación asociadas, para ser usadas en esta invención. Por ejemplo, los procedimientos adecuados para preparar catalizadores y realizar la deshidrogenación son conocidos por las patentes de EE.UU. 5.012.021, 3.274.287, 3.315.007, 3.315.008, 3.745.112 y 4.430.517. Para las técnicas adecuadas para la separación de olefinas ramificadas y olefinas lineales, se puede hacer referencia a la obra "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*", 4ª edición, Volumen 1, páginas 589-591, y Volumen 16, páginas 911-916; y al "*Handbook of Petroleum Refining Processes*" (R. A. Meyers, Ed.), 2ª edición, páginas 10.45-10.51 y 10.79-10.81.

50 La deshidrogenación de acuerdo con esta invención produce típicamente una composición de olefinas ramificadas que comprende olefinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 7 a 35, estando está ramificadas al menos una porción de las moléculas, siendo el número medio de ramificaciones por molécula al menos 0,5 y comprendiendo las ramificaciones metilo y opcionalmente etilo. Preferiblemente, la composición de olefinas ramificadas comprende olefinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 7 a 18, más preferiblemente 10 a 18. Preferiblemente al menos 75% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso de la composición de olefinas ramificadas consiste en olefinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 10 a 18. En la práctica, frecuentemente como máximo 99,99% en peso, con más frecuencia como máximo 99,9% en peso, de la composición de olefinas ramificadas consiste en olefinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 10 a 18. Se prefiere que la composición de olefinas ramificadas comprenda olefinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 11 a 14, en cuyo caso preferiblemente 75% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, de la composición de olefinas ramificadas consiste en olefinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 11 a 14. En la práctica, frecuentemente como máximo 99,99% en peso, con más frecuencia como máximo 99,9% en peso, de la composición de olefinas ramificadas consiste en olefinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 11 a 14.

65 Convenientemente el número medio de ramificaciones por molécula de olefina presentes en la composición de olefinas ramificadas es al menos 0,7, y más convenientemente al menos 0,8, por ejemplo 1,0. Convenientemente el número medio de ramificaciones es como máximo 2,0, preferiblemente como máximo 1,8, y en particular como máximo 1,4. El número de ramificaciones de metilo es convenientemente al menos 20%, más convenientemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50% del número total de ramificaciones. En la práctica, el número de ramificaciones de metilo es frecuentemente como máximo 99%, más frecuentemente como máximo 98% del número total de ramificaciones. Si están presentes, el número de ramificaciones de etilo es convenientemente al menos 0,1%, en particular

ES 2 268 018 T3

al menos 1%, más particularmente al menos 2% del número total de ramificaciones. Convenientemente, el número de ramificaciones de etilo es como máximo 20%, en particular como máximo 15%, más particularmente como máximo 10% del número total de ramificaciones. El número de cualesquiera ramificaciones, si están presentes, diferentes de las ramificaciones de metilo y etilo, puede ser menor que 10%, en particular menor que 5% del número total de ramificaciones. El número de cualesquiera ramificaciones, si están presentes, diferentes de las ramificaciones de metilo y etilo, puede ser mayor que 0,1%, típicamente mayor que 1% del número total de ramificaciones.

Para cualquier aplicación, y particularmente para aplicaciones en donde la biodegradabilidad es importante, el número de átomos de carbono alifáticos cuaternarios es 0,5% o menos, más preferiblemente menor que 0,5%, y en particular menor que 0,3%. En la práctica el número de átomos de carbono alifáticos cuaternarios presentes en las olefinas ramificadas es frecuentemente mayor que 0,01% de los átomos de carbono alifáticos presentes, más frecuentemente mayor que 0,02%.

El contenido de olefinas ramificadas de la composición de olefinas ramificadas es típicamente al menos 50% en peso, más típicamente al menos 70% en peso, de manera aún más típica al menos 90%, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, en particular al menos 99,9% en peso, con relación al peso de la composición de olefinas ramificadas. En la práctica el contenido de olefinas ramificadas es frecuentemente como máximo 99,99% en peso, más frecuentemente como máximo 99,95% en peso, con relación al peso de la composición de olefinas ramificadas. El contenido de olefinas lineales de la composición de olefinas ramificadas es típicamente como máximo 50% en peso, más típicamente como máximo 30% en peso, de manera aun más típica como máximo 10%, preferiblemente como máximo 5% en peso, más preferiblemente como máximo 1% en peso, en particular como máximo 0,1% en peso, con relación al peso de la composición de olefinas ramificadas. En la práctica el contenido de olefinas lineales es frecuentemente al menos 0,01% en peso, más frecuentemente al menos 0,05% en peso, con relación al peso de la composición de olefinas ramificadas.

La composición de olefinas ramificadas puede comprender parafinas, que no fueron convertidas en la deshidrogenación. Tales parafinas no convertidas pueden ser convenientemente eliminadas en una etapa subsiguiente, en particular durante el tratamiento de la mezcla de reacción de alquilación, como se describe más adelante, y recicladas a la etapa de deshidrogenación. Si la composición de olefinas ramificadas comprende parafinas, las especificaciones proporcionadas en los tres párrafos precedentes al presente párrafo se refieren a la porción olefínica de la composición de olefinas ramificadas. Típicamente la cantidad de la porción olefínica presente en la composición de olefinas ramificadas esté en el intervalo de 1 a 50% en moles con relación al número total de moles de olefinas y parafinas presentes, más típicamente en el intervalo de 5 a 30% en moles, en particular de 10 a 20% en moles, sobre la misma base. Típicamente la cantidad de la porción parafínica presente en la composición de olefinas ramificadas está en el intervalo de 50 a 99% en moles con relación al número total de moles de olefinas y parafinas presentes, más típicamente en el intervalo de 70 a 95% en moles, en particular de 80 a 90% en moles, sobre la misma base.

La preparación de los hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos, poniendo en contacto las olefinas ramificadas con el hidrocarburo aromático, puede realizarse bajo una gran variedad de condiciones de alquilación. Preferiblemente, la alquilación origina la monoalquilación, y solamente en un menor grado la dialquilación o una alquilación superior, si la hay.

El hidrocarburo aromático aplicable en la alquilación puede ser uno o más de benceno, tolueno, xileno, por ejemplo o-xileno o una mezcla de xilenos, y naftaleno. Preferiblemente, el hidrocarburo aromático es benceno.

La relación molar de las olefinas ramificadas a los hidrocarburos aromáticos puede seleccionarse en un amplio intervalo. Con el fin de favorecer la monoalquilación, esta relación molar es convenientemente al menos 0,5, preferiblemente al menos 1, en particular al menos 1,5. En la práctica esta relación molar es frecuentemente inferior a 1000, más frecuentemente inferior a 100.

Dicha alquilación puede ser o no ser llevada a cabo en presencia de un diluyente líquido. Los diluyentes adecuados son, por ejemplo, mezclas de parafinas de un intervalo de ebullición adecuado, tales como las parafinas que no fueron convertidas en la deshidrogenación y que no fueron retiradas del producto de deshidrogenación. Un exceso del hidrocarburo aromático puede actuar como diluyente.

El catalizador de alquilación, que puede aplicarse, puede seleccionarse, por ejemplo, de una amplia gama de catalizadores de alquilación zeolíticos. Con el fin de favorecer la monoalquilación, se prefiere que los catalizadores de alquilación zeolíticos tengan unas dimensiones del tamaño de poros en el intervalo de 4 a 9 Å, más preferiblemente de 5 a 8 Å y de mayor preferencia de 5,5 a 7 Å, quedando entendido que, cuando los poros tienen una forma elíptica, la mayor dimensión de tamaño de poros es la dimensión que ha de ser considerada. Las dimensiones de tamaño de poro de las zeolitas han sido especificadas en la obra de W. M. Meier y D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", 2ª edición revisada (1987), publicado por The Structure Commission of the International Zeolite Association. Los catalizadores de alquilación zeolíticos adecuados son las zeolitas en forma ácida seleccionadas de zeolita Y, y las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11. Preferiblemente los catalizadores de alquilación zeolíticos son zeolitas en forma ácida seleccionadas de mordenita, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-20, offretita, gemelinita y cancrinita. Los catalizadores de alquilación zeolíticos particularmente preferidos son las zeolitas que tienen un tipo estructural de zeolita NES, incluyendo las estructuras de armazón isotípico tales como NU-87 y gottardiita, como se describe en la patente 6.111.158. Las zeolitas que tienen un tipo estructural de la zeolita NES proporcionan, ventajosamente, una alta selectividad por los 2-aril-

ES 2 268 018 T3

alcanos. Otros ejemplos adicionales de catalizadores de alquilación zeolíticos adecuados se han dado en el documento WO-A-99/05082.

Convenientemente, el catalizador de alquilación zeolítico tiene una relación molar de Si a Al de al menos 5:1 y convenientemente como máximo 500:1, en particular como máximo 100:1. En particular, cuando el catalizador de alquilación zeolítico es del tipo estructural de zeolita NES, la relación molar de Si a Al está preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 25:1, más preferiblemente de 10:1 a 20:1. La relación molar de Si a Al del catalizador de alquilación zeolítico se refiere a la relación molar de los tetraedros de SiO_4 a los tetraedros de AlO_4 , es decir, la relación molar Si/Al del armazón estructural.

El catalizador de alquilación zeolítico tiene preferiblemente al menos una porción de los sitios catiónicos ocupados por iones diferentes de los iones de metal alcalino o alcalino-térreo. Tales iones de reemplazamiento podrían ser uno o más seleccionados del grupo de, por ejemplo, amonio, hidrógeno y tierras raras. En una realización preferida, el catalizador de alquilación zeolítico está al menos parcialmente en forma de hidrógeno, es decir, forma ácida, en particular completamente en forma de hidrógeno. Convenientemente al menos 10%, preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 90% de los sitios catiónicos están ocupados por iones hidrógeno. En la práctica, frecuentemente como máximo 99%, más frecuentemente como máximo 95% de los sitios catiónicos están ocupados por iones hidrógeno. Esto se efectúa generalmente por intercambio del ion de metal alcalino u otro ion por precursores de ion hidrógeno, por ejemplo iones amonio, los cuales en la calcinación producen la forma de hidrógeno.

Se prefiere que el catalizador de alquilación zeolítico sea usado en forma de pelets que comprenden por ejemplo al menos 1% en peso, típicamente al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso del catalizador de alquilación zeolítico. Un aglutinante convencional puede estar presente en los pelets. Los aglutinantes convencionales útiles pueden ser materiales inorgánicos, tales como arcilla, sílice y/o óxidos metálicos. El catalizador de alquilación zeolítico puede estar compuesto con otros materiales, tales como materiales de matriz porosa, por ejemplo, alúmina, sílice/alúmina, sílice/magnesia, sílice/zirconia y sílice/titania, sílice/alúmina/toria y sílice/alúmina/circonia.

Los procesos para el tratamiento del catalizador de alquilación zeolítico o de sus precursores para preparar una forma activa del catalizador de alquilación zeolítico se dan en el documento WO-A-99/05082. Ejemplos de tales tratamientos son reacciones de intercambio de iones, desaluminación, tratamiento con vapor de agua, calcinación en aire, en hidrógeno o en un gas inerte, y activación.

El catalizador de alquilación zeolítico se aplica convenientemente en una cantidad de 0,5 a 100% en peso, preferiblemente de 1 a 50% en peso, con relación al peso de las olefinas ramificadas aplicadas.

La preparación de hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos poniendo en contacto las olefinas ramificadas con el hidrocarburo aromático, puede realizarse bajo condiciones de alquilación que implican temperaturas de reacción seleccionadas de un amplio intervalo. La temperatura de reacción se selecciona convenientemente en el intervalo de 30°C a 300°C, más convenientemente en el intervalo de 100°C a 250°C.

El tratamiento de la mezcla de reacción de alquilación puede efectuarse por métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, un catalizador sólido puede ser separado de la mezcla de reacción por filtración o centrifugación. Los hidrocarburos sin reaccionar, por ejemplo olefinas ramificadas, cualquier exceso de hidrocarburos aromáticos o parafinas de entrada, pueden ser separados por destilación.

La clase general de compuestos alquil ramificado-aromáticos que pueden prepararse de acuerdo con esta invención puede caracterizarse por la fórmula química R-A, en la cual R representa un radical derivado de las olefinas ramificadas de acuerdo con esta invención por adición a las mismas de un átomo de hidrógeno, teniendo las olefinas ramificadas un número de carbonos en el intervalo de 7 a 35, en particular de 7 a 18, más en particular de 10 a 18, y con lo más particular de 11 a 14; y A representa un radical hidrocarbilo-aromático, en particular un radical fenilo.

Los compuestos alquil ramificado-aromáticos obtenidos por el procedimiento de esta invención pueden ser sulfonados por cualquier método de sulfonación que es conocido en la técnica. Ejemplos de tales métodos incluyen sulfonación usando ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, óleum o tritóxido de azufre. Los detalles de un método de sulfonación preferido, que implica usar una mezcla de aire/tritóxido de azufre, son conocidos por la patente de EE.UU. 3.427.342.

Cualquier método de tratamiento conveniente puede emplearse después de la sulfonación. La mezcla de reacción de sulfonación puede ser neutralizada con una base para formar el alquil ramificado-arilsulfonato en forma de sal. Las bases adecuadas son los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalino-térreos; e hidróxidos de amonio, que proporcionan el catión M de las sales como se especifica más adelante.

La clase general de alquil ramificado-arilsulfonatos que pueden ser preparados de acuerdo con esta invención puede estar caracterizada por la fórmula química $(\text{R-A}'\text{-SO}_3)_n\text{M}$, en la cual R representa un radical derivado de olefinas ramificadas de acuerdo con esta invención por adición a las mismas de un átomo de hidrógeno, teniendo las olefinas ramificadas un número de carbonos en el intervalo de 7 a 35, en particular de 7 a 18, más en particular de 10 a 18, y lo más en particular de 11 a 14; A' representa un radical hidrocarbilo-aromático divalente, en particular un radical

ES 2 268 018 T3

fenileno; M es un catión seleccionado de un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalino-térreo, un ion amonio y sus mezclas; y n es un número que depende de la valencia del catión o los cationes M, de tal modo que la carga eléctrica total sea cero. El ion amonio puede proceder de una amina orgánica que tiene 1, 2 ó 3 grupos orgánicos unidos al átomo de nitrógeno. Los iones amonio adecuados son derivados de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina.
5 Se prefiere que el ion amonio tenga la fórmula NH_4^+ . En las realizaciones preferidas M representa potasio o magnesio, ya que los iones potasio pueden promover la solubilidad en agua de los alquil ramificado-arilsulfonatos y el magnesio puede favorecer su comportamiento en aguas blandas.

10 Los tensioactivos de alquil ramificado-arilsulfonatos que pueden ser preparados de acuerdo con esta invención pueden ser usados como tensioactivos en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo formulaciones detergentes, tales como formulaciones detergentes granulares para lavar ropa, formulaciones detergentes líquidas para lavar ropa, formulaciones detergentes líquidas para lavar platos; y en diversas formulaciones, tales como agentes limpiadores de uso general, jabones líquidos, champús y agentes líquidos para restregar.

15 Los tensioactivos de alquil ramificado-arilsulfonatos encuentran uso particular en formulaciones detergentes, específicamente formulaciones detergentes para lavar ropa. Estas formulaciones comprenden generalmente diversos componentes, aparte de los tensioactivos de alquil ramificado-arilsulfonatos propiamente dichos: otros tensioactivos del tipo iónico, no iónico, anfótero o catiónico, mejoradores de la detergencia, co-mejoradores de la detergencia, agentes blanqueantes y sus activadores, agentes para el control de espuma, enzimas, agentes contra la coloración gris,
20 abrillantadores ópticos y estabilizantes.

25 Las formulaciones detergentes líquidas para lavar ropa pueden comprender los mismos componentes que las formulaciones detergentes granulares para lavar ropa, pero generalmente contienen una menor cantidad del componente inorgánico mejorador de la detergencia. Los hidrótrofos pueden estar presentes en las formulaciones detergentes líquidas. Los agentes limpiadores de uso general pueden comprender otros tensioactivos, mejoradores de la detergencia, agentes de control de espuma, hidrótrofos y alcoholes solubilizantes.

30 Las formulaciones pueden contener una gran cantidad de los componentes mejoradores y co-mejoradores de la detergencia, en cantidades de hasta 90% en peso, preferiblemente entre 5 y 35% en peso, en base al peso de la formulación, para intensificar la acción limpiadora. Ejemplos de mejoradores de la detergencia inorgánicos comunes son los fosfatos, polifosfatos, carbonatos de metal alcalino, silicatos y sulfatos. Ejemplos de mejoradores de la detergencia orgánicos son policarboxilatos, aminocarboxilatos, tales como etilendiaminotetraacetatos, nitrilotriacetatos, hidroxicarboxilatos, citratos, succinatos y ácidos alcanodi- y poli-carboxílicos sustituidos y no sustituidos. Otro tipo de
35 mejorador de la detergencia, útil en agentes granulares y líquidos reforzados para lavar ropa, incluye varios materiales sustancialmente insolubles en agua que son capaces de reducir la dureza del agua, por ejemplo mediante procesos de intercambio de iones. En particular los aluminosilicatos de sodio complejos, conocidos como zeolitas tipo A, son muy útiles para ese fin.

40 Las formulaciones pueden también contener compuestos peroxigenados con una acción blanqueante, tales como perboratos, percarbonatos, persulfatos y peroxiácidos orgánicos. Las formulaciones que contienen compuestos peroxigenados pueden también contener agentes estabilizantes, tales como silicato de magnesio, etilendiaminatetraacetato de sodio o sales de sodio de ácidos fosfónicos. Además, los activadores de blanqueo pueden ser usados para aumentar la eficacia de las persales inorgánicas a menores temperaturas de lavado. Particularmente útiles con este fin son las amidas de ácido carboxílico sustituido, por ejemplo tetraacetilendiamina, ácidos carboxílicos sustituidos, por ejemplo
45 isononiloxibencenosulfonato y cianamida de sodio.

50 Ejemplos de sustancias hidrotópicas adecuadas son las sales de metal alcalino de ácidos benceno-, tolueno- y xileno-sulfónicos; sales de metal alcalino de ácido fórmico, ácido cítrico y ácido succínico, cloruros de metal alcalino, urea, mono-, di- y trietanolamina. Ejemplos de alcoholes solubilizantes son etanol, isopropanol, mono- o poli-etilenglicoles, monopropilenglicol y alcoholes de éter.

55 Ejemplos de agentes de control de la espuma son los jabones de ácidos grasos de alto peso molecular, hidrocarburos parafínicos, y antiespumantes que contienen silicio. En particular, las partículas de sílice hidrófobas son agentes eficaces para el control de la espuma en estas formulaciones detergentes para lavar ropa.

60 Ejemplos de enzimas conocidas que son eficaces en las formulaciones detergentes para lavar ropa son proteasa, amilasa y lipasa. Se da preferencia a las enzimas que tienen su prestación óptima en las condiciones de diseño del agente de lavado y limpieza.

Un gran número de blanqueantes fluorescentes están descritos en la bibliografía. Para formulaciones para lavar ropa, los derivados de diaminoestilbeno-disulfonatos y diestirilbifenilo sustituido son particularmente adecuados.

65 Como agentes contra la coloración gris, se usan preferiblemente los coloides solubles en agua de naturaleza orgánica. Son ejemplos los polímeros polianiónicos solubles en agua, tales como polímeros y copolímeros de ácido acrílico y maleico, derivados de celulosa, tales como carboximetilcelulosa, metil- e hidroxietil-celulosa.

Los tensioactivos de alquil ramificado-arilsulfonatos que pueden ser preparados de acuerdo con esta invención, pueden ser también usados ventajosamente en productos para el cuidado personal, en aplicaciones para la recuperación

ES 2 268 018 T3

mejorada de petróleo y para la eliminación de vertidos de petróleo mar adentro y en vías fluviales tierra adentro, canales y lagos.

5 Las formulaciones que pueden prepararse de acuerdo con un proceso de acuerdo con la invención comprenden típicamente uno o más componentes inertes. Por ejemplo, el resto de las formulaciones detergentes líquidas es típicamente un disolvente o diluyente inerte, más comúnmente agua. Las formulaciones detergentes en polvo o granulares contienen típicamente ciertas cantidades de materiales inertes de carga o vehículos.

10 Según se usa en la presente memoria, el número medio de ramificaciones por molécula, otros detalles particulares adicionales del tipo y posición de la ramificación y el contenido de átomos de carbono alifáticos cuaternarios son como se definen en la patente de EE.UU. 5.849.960 y se determinan por los métodos que se describe en patente de EE.UU. 5.849.960. También, los métodos analíticos adicionales y los métodos de ensayo son como se describen en patente de EE.UU. 5.849.960.

15 A menos que se especifique otra cosa, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular mencionados en la presente memoria tienen típicamente como máximo 40 átomos de carbono, más típicamente como máximo 20 átomos de carbono, en particular como máximo 10 átomos de carbono, de manera más particular como máximo 6 átomos de carbono. Se considera que los compuestos orgánicos son compuestos que comprenden átomos de carbono y átomos de hidrógeno en sus moléculas. El grupo de compuestos orgánicos de bajo peso molecular no incluye polímeros ni enzimas.

20 Tal como se define en la presente memoria, los intervalos para los números de átomos de carbono (es decir, número de carbonos) incluyen los números especificados para los límites de los intervalos. El número de átomos de carbono, según se define en la presente memoria, incluye los átomos de carbono a lo largo de las cadenas principales carbonadas, así como los átomos de carbono de las ramificaciones, si las hay.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la naturaleza de esta invención sin limitar su alcance.

Ejemplo 1

30 (Previsible)

Una mezcla de hidrocarburos Fischer-Tropsch de parafinas lineales que tenía al menos 5 átomos de carbono, que comprendía adicionalmente una cantidad menor de productos oxigenados, se sometió a condiciones de hidrocraqueo e hidroisomenzación poniendo en contacto la mezcla de hidrocarburos, en presencia de hidrógeno, con un catalizador de paladio sobre sílice-alúmina (0,5% en peso de Pd, 55% en peso de Al₂O₃, 45% en peso de SiO₂) a una temperatura de 350°C y a una presión de 6000 kPa absolutos (60 bares absolutos), aplicando una velocidad espacial horaria de líquidos de 0,5 l/l/h y una relación de alimentación de hidrógeno a cera de 400 IN/l (volúmenes de líquido a 20°C, "IN" se refiere al volumen de gas a 0°C, 100 kPa (1 bar)).

40 La corriente de productos de hidrocraqueo/hidroisomerización se fraccionó por destilación y por separación sobre un tamiz molecular de zeolita 5A, de modo que se obtuvo una composición isoparafínica que consistía en parafinas ramificadas y lineales que tenían un número de carbonos en el intervalo de 10 a 15. El número medio de ramificaciones era 1,9 por molécula de parafina. El número de ramificaciones de metilo era 60% del número total de ramificaciones. El número de ramificaciones de etilo era 15% del número total de ramificaciones. La cantidad de parafinas ramificadas presentes en la composición isoparafínica era mayor que 96% en peso, y la cantidad de parafinas lineales presentes en la composición isoparafínica era menor que 4% en peso, en base al peso de la composición isoparafínica.

50 La composición isoparafínica se sometió a condiciones de deshidrogenación poniendo en contacto la composición isoparafínica, en presencia de hidrógeno, con un catalizador de platino sobre gamma-alúmina (0,5% en peso de platino) a una temperatura de 490°C y a una presión de 250 kPa absolutos (2,5 bares absolutos), aplicando en la alimentación una relación molar de hidrógeno/parafinas de 4. El tiempo de residencia de la composición isoparafínica se controló de tal modo que la conversión fue 15%.

55 El producto de deshidrogenación se fraccionó por separación sobre un tamiz molecular de zeolita 5A para separar las parafinas. Se obtuvo una fracción de olefinas libre de parafinas.

60 La fracción de olefinas se hizo reaccionar con benceno bajo condiciones de alquilación, a una relación molar de benceno a olefinas de 20, a una temperatura de 190°C y en presencia de un catalizador de mordenita ácido en una cantidad de 15% en peso con relación al peso de la fracción de olefinas.

El producto de alquilación se aisló y purificó por filtración y separación de los componentes volátiles por destilación.

65 El producto de alquilación aislado y purificado se sulfonó luego por un método conocido.

ES 2 268 018 T3

Ejemplo 2

(Previsible)

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se omitió la separación sobre un tamiz molecular y que la cantidad de parafinas ramificadas presentes en la composición isoparafínica obtenida era 70% en peso y la cantidad de parafinas lineales presentes en la composición isoparafínica obtenida era 30% en peso, en base al peso de la composición isoparafínica, y en la composición isoparafínica obtenida el número medio de ramificaciones era 1,3 por molécula de parafina. En otros aspectos la composición isoparafínica era como se indica en el ejemplo 1.

10

Ejemplo 3

(Previsible)

15 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que la mezcla de hidrocarburos Fischer-Tropsch consistía esencialmente en una cera de parafinas lineales que tenían al menos 30 átomos de carbono. La composición isoparafínica obtenida tenía una composición similar a la especificada en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

20

(Previsible)

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 3, excepto que se omitió la separación sobre un tamiz molecular, la cantidad de parafinas ramificadas presentes en la composición isoparafínica obtenida era 90% en peso y la cantidad de parafinas lineales presentes en la composición isoparafínica obtenida era 10% en peso, en base al peso de la composición isoparafínica, y en la composición isoparafínica obtenida el número medio de ramificaciones era 1,7 por molécula de parafina. En otros aspectos la composición isoparafínica era como se indica en el ejemplo 1.

Ejemplos 5-8

30

(Previsibles)

35 Se repitieron los procedimientos de los ejemplos 1-4, excepto que, en cada caso, la composición isoparafínica obtenida consistía en parafinas ramificadas y lineales que tenían un número de carbonos en el intervalo de 10 a 14, en vez de 10 a 15. En otros aspectos las composiciones isoparafínicas obtenidas eran como se indican en el ejemplo respectivo de los ejemplos 1-4.

Ejemplos 9-16

40

(Previsibles)

45 Se repitieron los procedimientos de los ejemplos 1-8, excepto que, en cada procedimiento, se omitió la separación de parafinas del producto de deshidrogenación y que, en cambio, las parafinas se separaban de los productos de alquilación por destilación. En cada procedimiento se obtuvo un producto de alquilación libre de parafinas que se sulfonaba subsiguientemente.

Ejemplo 17

50 Parafinas ramificadas C₉₋₂₂ producidas por polimerización usando metano y gas de síntesis (H₂ y CO) como materias primas se hidrocraquearon, produciendo parafinas ramificadas, se separaron por destilación y se recogieron unas fracciones. Las fracciones individuales se analizaron para determinar su distribución de números de carbono. Con base a los análisis, unas fracciones seleccionadas se combinaron para satisfacer la especificación sobre la distribución de números de carbono como sigue: <10% C₁₀; <2% C₁₄; resto C₁₁-C₁₃ (en lo sucesivo, colectivamente, "parafinas C₁₁-C₁₃").

55

Los siguientes datos analíticos contienen información estructural sobre la parafina ramificada resultante. Nota: Las muestras A y B en la tabla más adelante son la misma muestra, analizada en momentos diferentes. La muestra B debe ser más exacta, ya que es más reciente y refleja algunas pequeñas mejoras en el método analítico con el tiempo.

60 Una muestra de parafinas C₁₁-C₁₃ se deshidrogenó usando esencialmente técnicas conocidas de deshidrogenación. Con el fin de realizar los análisis de RMN y confirmar que el proceso de deshidrogenación no causa cambios significativos en la estructura de la cadena principal de la olefina resultante, el producto resultante se hidrogenó nuevamente usando un catalizador comercial de platino sobre carbono y el producto resultante, muestra C en la tabla, se analizó usando el mismo método que el usado para las muestras A y B. Los resultados están contenidos en la columna C de la

65 primera tabla y el primer conjunto de datos de RMN.

ES 2 268 018 T3

Muestra	A	B	C	Control 1	Control 2
Relación de parafinas ramificadas a parafinas lineales =	1,9	1,8	1,8	2,6	2,6
Relación de parafinas mmp a parafinas lineales =	0,9	0,9	0,9	2,4	2,5
Relación de parafinas altamente ramificadas a parafinas lineales =	1,0	0,9	0,9	0,1	0,1

Los datos de RMN y datos cromatograficos proporcionaron información sobre la estructura y distribución de la longitud de cadena de carbonos:

Análisis de ramificación por RMN de parafinas deshidrogenadas

Número de carbonos en la cadena de alcano	12 (de datos de CG)
Índice de ramificación	1,1
% del tipo general de ramificación	
C1 (metilo)	79,3
C2 (etilo)	19,4
C3+ (propilo+)	1,3

Análisis de ramificación por RMN de parafinas rehidrogenadas

Número de carbonos en la cadena de alcano	12 (de datos DE CG)
Índice de ramificación	1,1
% del tipo general de ramificación	
C1 (metilo)	73,7
C2 (etilo)	21,6
C3+ (propilo+)	4,6

El epígrafe “Análisis de ramificaciones en el extremo del alcohol (C-1 se refiere al carbono del alcohol)” describe la ramificación en la molécula con referencia a la localización de tales ramificaciones con relación al extremo de alcohol de la molécula. Cuando la ramificación está presente al lado del carbono del alcohol (carbono C2), la RMN es capaz de diferenciar realmente entre metilo, etilo y propilo o tipos más largos de ramificaciones. Cuando la ramificación esta en el segundo carbono después del carbono del alcohol (C3), la RMN solamente puede decir que hay una ramificación, pero no puede decir si es un metilo, un etilo o un propilo o más larga. Al alejarse tres enlaces del carbono del alcohol, la RMN ya no puede decir si hay algún tipo de ramificación. Así, el epígrafe “% sin ramificación o ramificación en la posición C4+” suma simultáneamente las moléculas lineales así como las moléculas que tienen ramificaciones 3+ enlaces más lejos del carbono del alcohol.

El epígrafe “% del tipo general de ramificación” proporciona las cantidades de ramificaciones C1 (metilo), C2 (etilo) y C3+ (propilo o más larga) en la molécula independientemente del lugar en donde estas ramificaciones pudieran estar con relación al extremo del alcohol.

El análisis de RMN de la muestra candidata mostró un contenido de carbonos cuaternarios inferior a 0,5%. Se sabe que las moléculas que contenían carbonos cuaternarios son difíciles de biodegradar. Por tanto, un contenido de carbonos cuaternarios inferior a 0,5% hace que estos materiales sean muy útiles y se biodegraden más rápidamente.

Ejemplo 18

Usando los procedimientos descritos en el Ejemplo 17, se midió el contenido de carbonos cuaternarios de las moléculas de alcohol encontradas en un producto competitivo. El producto competitivo era un alcohol altamente ramificado con metilo preparado por oligomerización de propileno seguida por hidroformilación, lo cual convirtió la olefina en un alcohol altamente ramificado con metilo. El contenido de carbonos cuaternarios fue aproximadamente 0,6. La patente de EE.UU. 5.112.519 describe este producto como “un alcohol de tridecilo altamente ramificado con metilo conocido por su uso en lubricantes y formulaciones detergentes que no requiere biodegradación rápida”.

ES 2 268 018 T3

Ejemplo 19

(Previsible)

5 Las parafinas C₁₁-C₁₃ del Ejemplo 17 se sometieron a las condiciones indicadas en el Ejemplo 1 para producir una fracción de olefinas libre de parafinas.

10 La fracción de olefinas se hizo reaccionar con benceno bajo condiciones de alquilacion, con una relación molar de benceno a olefinas de 20, a una temperatura de 190°C y en presencia de un catalizador ácido de mordenita en una cantidad de 15% en peso con relación al peso de la fracción de olefinas.

El producto de alquilación se aisló y purificó per filtración y separación de los componentes volátiles per destilación. El producto de alquilación aislado y purificado se sulfonó luego por un método conocido.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para preparar olefinas ramificadas, **caracterizado** porque el proceso comprende deshidrogenar una
composición isoparafínica que comprende 0,5% o menos de átomos de carbono alifáticos cuaternarios sobre un cata-
lizador adecuado, habiéndose obtenido la composición isoparafínica por hidrocrqueo e hidroisomerización de una
cera parafínica, y la composición isoparafínica comprende parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo
de 7 a 18, de las cuales parafinas al menos una porción de las moléculas está ramificada, siendo el número medio
de ramificaciones por molécula de parafina de 0,5 a 2,5, comprendiendo las ramificaciones metilo y opcionalmente
10 etilo, comprendiendo las olefinas ramificadas 0,5% o menos de hidrocarburos alifáticos cuaternarios, en donde la cera
parafínica se obtiene en una síntesis Fischer-Tropsch.

15 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de parafinas ramificadas de la composición
isoparafínica es al menos 50% en peso con relación al peso de la composición isoparafínica.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el número de ramificaciones de metilo presentes
en la composición isoparafínica es al menos 20% del número total de ramificaciones.

20 4. Un proceso para preparar hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos, comprendiendo dicho proceso poner en
contacto olefinas ramificadas con un hidrocarburo aromático bajo condiciones de alquilacion, habiéndose obtenido
dichas olefinas ramificadas por medio de un proceso que comprende deshidrogenar una composición isoparafínica
que comprende 0,5% o menos de átomos de carbono alifáticos cuaternarios en presencia de un catalizador adecua-
do, habiéndose obtenido la composición isoparafínica por hidrocrqueo e hidroisomerización de una cera parafínica,
comprendiendo la composición isoparafínica parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 7 a 35,
estando ramificadas al menos una parte de las moléculas de estas parafinas, siendo el número medio de ramificaciones
25 por molécula de parafina 0,5 a 2,5, y comprendiendo las ramificaciones metilo y opcionalmente etilo, comprendiendo
las olefinas ramificadas 0,5% o menos de hidrocarburos alifáticos cuaternarios, en donde la cera parafínica se obtiene
en una síntesis Fischer-Tropsch.

30 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el hidrocarburo aromático es benceno.

6. Un proceso para preparar alquil ramificado-arilsulfonatos, que comprende sulfonar hidrocarburos alquil ramifi-
cado-aromáticos, habiéndose obtenido estos hidrocarburos alquil ramificado-aromáticos por medio de un proceso de
acuerdo con la reivindicación 4 ó 5.

35 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, 5 ó 6, en donde al menos 75% en peso de la composición
isoparafínica consiste en parafinas que tienen un número de carbonos en el intervalo de 11 a 14.