(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
15 de Noviembre de 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2007/128841 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07C 2/66 (2006.01) *C07C 7/13* (2006.01)
C07C 15/107 (2006.01) *B01D 15/00* (2006.01)
C07C 7/05 (2006.01) *C11D 3/18* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2006/000217

(22) Fecha de presentación internacional:
8 de Mayo de 2006 (08.05.2006)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo UA)*: **PETROQUÍMICA ESPAÑOLA, S.A. (PETRESA)** [ES/ES]; AVDA. DEL PARTENÓN, NO. 12, CAMPO DE LAS NACIONES, 28042 MADRID (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **GONCALVES ALMEIDA, José Luis** [BR/ES]; C/ SUSANA MARCO, NO. 2 PORTAL 3, PISO 30D, 11204 ALGECI RAS, CÁDIZ (ES). **BERNATEJERO, José Luis** [ES/ES]; C/ PLAYA DEL ROMPIDO NO. 10, 28066 BOADILLA DEL MONTE, MADRID (ES).

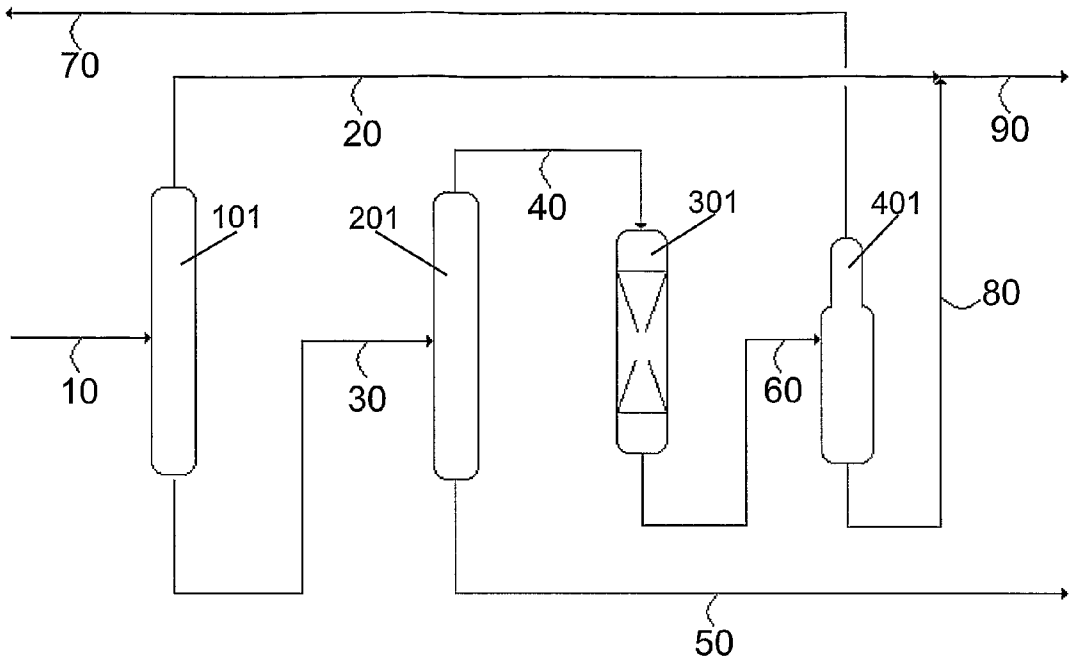
(74) Mandatarios: **CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel** etc.; C/O. CLARKE, MODET & CO., C/ GOYA, 11, 28001 - MADRID (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING ALKYL AROMATIC COMPOUNDS

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACIÓN DE COMPUESTOS ALQUILAROMÁTICOS



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for purifying alkyl aromatic compounds that is based on a system for percolating the fraction of the alkylate in which the chromophor precursors are concentrated using a selected clay placed in a fixed-bed reactor.

(57) **Resumen:** La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos basado en un sistema de percolación de la fracción del alquilato en la que se concentran los precursores cromóforos, con una arcilla seleccionada dispuesta en un reactor de lecho fijo.

WO 2007/128841 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACIÓN DE COMPUESTOS ALQUILAROMÁTICOS

Campo de la invención:

La presente invención se refiere en general a los procesos de purificación, y en concreto a la purificación de compuestos alquilaromáticos mediante tratadores basados en arcillas.

Estado de la técnica

Los compuestos alquilaromáticos son una importante familia de sustancias que se usan como materias primas en numerosos campos industriales, tales como el de los plastificantes, materiales poliméricos, insecticidas, en la agricultura para prevenir la aglomeración de fertilizantes, en la manufactura de textiles y fibras, en la industria del cuero y las pieles, herbicidas, procesos de limpieza industrial, en la industria de la fotografía, en la manufactura de adhesivos y en los productos para combatir el fuego tales como los agentes humidificantes, en procesos electroquímicos para la remoción de suciedad y grasas de la superficie de un sustrato, y en detergentes biodegradables (*Surfactants in Consumers Products, Theory, Technology, y Application*, Edited by J. Falbe, Springer Verlag, 1987).

En el caso de emplear compuestos alquilaromáticos dentro del campo de los detergentes, una vez sulfonados y neutralizados, uno de los parámetros considerados al analizar la calidad del producto es su color. Aunque dicho parámetro no tiene influencia en sus propiedades detersivas, el color tiene una relevancia económica apreciable especialmente cuando los sulfonatos de alquilbenceno son empleados en formulaciones líquidas. Cuando se produce un detergente líquido o en gel con un elevado contenido de materia activa, las especies cromóforas presentes en el sulfonato de alquilbenceno afectan el color del producto, confiriéndole una tonalidad marrón amarillento que enmascara el color de los aditivos colorantes. Esto obliga a emplear mayores cantidades de aditivos colorantes para conseguir un color determinado, e incluso en estos casos, algunas gamas de colores como el azul claro

no pueden ser conseguidas Pero existe además otro problema relacionado con la presencia de estas especies cromóforas en los sulfonatos de alquilbenceno. Incluso cuando estas especies cromóforas aparecen a nivel de trazas, pueden inhibir la sulfonabilidad del alquilbenceno alrededor del 1 % en peso, disminuyendo así la eficacia del proceso. Mediante esta invención, la cantidad de subproductos cromóforos asociados a la tecnología de alquilación con HF es minimizada, incrementándose así la eficacia del proceso y la calidad final del producto.

Para evaluar el origen de las especies cromóforas que disminuyen la calidad de los compuestos alquilaromáticos lineares, es necesario analizar el proceso empleado para producir dichos compuestos. El proceso integrado para la producción de alquilbenceno lineal (LAB) está descrito en el Handbook of Petroleum Refining Process, editado por Robert A. Meyers, 1986, pp.1-23, incorporado aquí como referencia. El proceso habitual empleado por la industria petroquímica para producir compuestos alquilaromáticos, especialmente para aplicaciones detergentes, consiste en deshidrogenar parafinas lineales para obtener las olefinas correspondientes, que luego son empleadas para alquilar el benceno. La U.S.Pat. No 5.276.231, que se incorpora aquí como referencia, describe las etapas intermedias en la producción de LAB, como la hidrogenación selectiva de subproductos diolefinicos a monolefinas y la eliminación de subproductos no lineales, contenidos ambos en el efluente de la etapa de deshidrogenación. Los productos alquilaromáticos son denominados comercialmente alquilbencenos lineales-LAB. El sulfonato de alquilbenceno lineal-LAS es producido por sulfonación de alquilbenceno lineal-LAB seguida de la neutralización del ácido sulfónico producido (HLAS). Las olefinas lineales empleadas en el proceso de alquilación tienen entre nueve y dieciséis átomos de carbono. La etapa de alquilación ocurre en fase líquida, en presencia de un catalizador de tipo Friedel-Crafts, como por ejemplo $AlCl_3$ o ácido fluorhídrico (HF). El proceso que emplea HF es bien conocido y usado a nivel comercial, proporcionando un elevado rendimiento a LAB (superior al 99% en peso) con una selectividad hacia isómeros 2-fenilo inferior al 20% en peso de LAB. También se emplean catalizadores sólidos para este proceso de alquilación. El estado de la técnica revela el uso de numerosos catalizadores ácidos sólidos para la producción de

fenil alcanos, como faujasitas sintéticas (zeolitas X e Y), zeolita L, ZSM-5, ZSM-18, ZSM-20, mordenita y ofertita.

Los alquilbencenos producidos mediante tecnología HF en el rango detergente (fenil-C_{10} a fenil-C_{14}) son incoloros. El color aparece cuando el LAB se sulfona para obtener los correspondientes ácidos sulfónicos. Esto significa que los compuestos que efectivamente generan color se forman en esta etapa; sin embargo es comúnmente aceptado que los precursores cromóforos se generan en etapas previas del proceso de producción de LAB. Como potenciales precursores cromóforos se consideran moléculas que presenten una estructura poliaromática, en los que la presencia de numerosos dobles enlaces conjugados permite tránsitos electrónicos con facilidad. Este hecho también está relacionado con la inhibición en la sulfonabilidad que presenta el alquilbenceno cuando contiene dichos precursores cromóforos. Como la sulfonación ocurre a través de un intermedio de reacción tipo carbocatión en el anillo aromático, los compuestos poliaromáticos son más fácilmente sulfonables que los alquilbencenos, debido a que la estructura poliaromática es capaz de soportar una mayor cantidad de especies intermedias resonantes y de forma más estabilizada que un único anillo aromático.

Basados en las consideraciones previas, hay dos etapas del proceso de producción de LAB en las que los precursores cromóforos pueden ser generados. La primera de ellas es la etapa de deshidrogenación de parafinas para obtener olefinas. En esta etapa, reacciones de deshidrogenación consecutiva combinadas con limitaciones difusionales pueden conducir a la formación de compuestos alquilaromáticos, tales como alquilindanos, y también de compuestos alquilpoliaromáticos de cadena corta como alquilnaftalenos, fenantrenos, antracenos y fluorenos. Las olefinas producidas pueden también experimentar procesos de oligomerización. Estos compuestos son parcialmente extraídos del proceso durante la etapa de regeneración del HF, en la que se obtiene HF purificado por la corriente de cabeza de la columna de destilación y se extraen los oligómeros y otros subproductos por la corriente de fondo. Además, los compuestos alquilaromáticos presentes en el reciclo de parafinas pueden ser deshidrogenados, generando nuevas especies aromáticas.

El platino, el típico metal activo presente en catalizadores empleados en procesos de deshidrogenación, es uno de los catalizadores que puede originar dichas reacciones. Las temperaturas requeridas para que se produzcan reacciones de aromatización están comprendidas entre 400 y 500°C, que es el rango en el que se produce la deshidrogenación de las normal-parafinas. El mecanismo comúnmente propuesto para la dehidrociclización (E. F. G. Herington and E. K. Riedel, *Proc. Roy. Soc. London*, Ser. A, 184, 434-447, (1945); H. Pines y C. T. Chen, *J. Org. Chem.*, 26, 1057, (1961); H. Pines y C. T. Goetshel, *J. Org. Chem.*, 30, 3530, (1965) y H. Pines, C. T. Goetshel y J. W. Dembinski, *J. Org. Chem.*, 30, 3540, (1965)) sugiere que todas las posibles monolefinas son formadas en una primera etapa. Estas monolefinas pueden generar especies intermedias α, β-diadsorbidas en los centros activos del catalizador, las cuales pueden sufrir una rápida deshidrogenación que resulta en la formación de derivados bencénicos (a través de un cierre tipo carbono1-carbono6). De acuerdo con esta proposición, el 1-hepteno y el 2-hepteno son transformados en tolueno en una reacción rápida. El 3-hepteno, sin embargo, reacciona lentamente debido a que es necesaria una migración previa del doble enlace para formación del anillo aromático de seis miembros.

La aromatización del n-octano rinde etilbenceno y orto-xileno, los productos del cierre directo 1-6, pero los meta y para-xilenos también son generados. Las parafinas más pesadas producen los correspondientes alquilbencenos. Esto significa que, en el caso de emplear inicialmente parafinas C_{10}-C_{14}, se podrían formar compuestos del tipo fenil-C_4 al fenil-C_8, así como especies dialquilaromáticas de cadena corta. También debe tenerse en cuenta la posible deshidrogenación secuencial de la parafina inicial y de las olefinas resultantes, con la formación de trienos conjugados que pueden tener influencia en la formación de aromáticos, como es considerado por F. M. Dautzemberg y J. L. Platteeuw, *J. Catal.*, 19, 41, (1970) y Z. Paál and P. Tétényi, *J. Catal.*, 30, 350, (1973).

Además de la deshidrogenación secuencial sobre centros metálicos, la formación de anillos a partir de normal parafinas puede ocurrir también a través de procesos carbocatiónicos derivados de una etapa inicial de deshidrogenación de la parafina sobre los centros ácidos de la alúmina empleada como soporte típico del

metal activo. Esta reacción podría desarrollarse sobre un par ácido-base adyacente, tal y como consideran B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, *Chemistry of catalytic process*, McGraw-Hill Book Company, pag. 277, 1° edicion, (1979).

El metal activo puede jugar un papel importante en las reacciones vía carbocatión generadas en los centros ácidos de la alúmina, ya que es capaz de generar carbocationes a partir de olefinas existentes, como consideran G. A. Olah y A. Molnár, *Hydrocarbon chemistry*, John Wiley &Sons Inc., 2° Edicion, pag. 54, (2003).

Por otro lado, los compuestos alquilaromáticos que tienen una cadena lateral suficientemente larga pueden sufrir también procesos de deshidrociclización. De hecho, el anillo aromático potencia esta reacción, ya que los compuestos alquilaromáticos sufren procesos de deshidrociclización mucho más rápidamente que las parafinas. Por lo tanto, dependiendo de la longitud de la cadena lateral, se pueden formar anillos aislados o condensados. Así, sobre centros activos de platino, el n-butilbenceno genera metilindano y naftaleno, mientras el n-pentilbenceno produce metilnaftaleno como principal producto, como considera S. M. Csicsery, *J. Cat.*, 15, 111, (1969).

Todas las transformaciones que han sido comentadas previamente pueden explicar la formación de compuestos alquilaromáticos, poliaromáticos y alquil o polialquilaromáticos, potenciales precursores cromóforos, en la etapa de deshidrogenación.

Debe destacarse que, aparte del compuesto aromático que es alimentado a la etapa de alquilación, cualquier compuesto aromático o poliaromático previamente considerado puede sufrir procesos adicionales de alquilación, produciendo compuestos alquil o polialquilaromáticos.

Las reacciones de ciclización pueden también ocurrir en la etapa de alquilación con HF cuando hay diolefinas en el medio. Las diolefinas son capaces de reaccionar con compuestos aromáticos y poliaromáticos mediante un proceso de ciclización de tipo adición de Diels Alder, generando compuestos del tipo dialquilindanos y/o dialquiltetralinas.

En todo caso, con el desarrollo de la etapa de hidrogenación selectiva, la formación de subproductos derivados de especies diolefínicas en procesos de alquilación con HF se ve reducida en gran medida gracias a la eliminación de dichas diolefinas. Los productos y subproductos típicos del proceso de alquilación con HF son clasificados de manera práctica según la siguiente clasificación:

***Alquilato: Son monoalquilbencenos.** Este grupo comprende compuestos desde el fenil-C_{10} al fenil-C_{13}, es decir, de entre 16 y 19 átomos de carbono por molécula.

***Alquilato pesado**: Bajo este nombre se agrupan todos aquellos compuestos cuyo peso molecular es mayor que el del más pesado de los compuestos monoalquilados producidos. Esto implica que los productos clasificados aquí contienen un número de átomos de carbono igual o superior a 20. Dentro de esta familia, podemos definir dos subcategorías:

>Dialquilbencenos (DAB): Este grupo comprende aquellos productos cuyo número total de átomos de carbono está comprendido entre 26 y 32. Está compuesto mayoritariamente por dialquilbencenos. Estos productos se generan por la dialquilación de una molécula aromática con dos moléculas de olefina. Dentro de este grupo podemos distinguir desde los dialquilbencenos más ligeros (correspondientes al didecilbenceno, que contienen 26 átomos de carbono), hasta los más pesados (correspondientes al ditridecilbenceno, con 32 átomos de carbono). Este grupo de subproductos puede ser fácilmente separable del alquilato por medio de un proceso de destilación, debido a la diferencia entre sus rangos de destilación.

>Dialquilbencenos ligeros (L-DAB): Este grupo comprende aquellos subproductos cuyo número total de átomos de carbono está comprendido entre 20 y 26. Estos compuestos se forman por alquilación de alquilatos ligeros producidos en la etapa de deshidrogenación con olefinas del rango C_{10}-C_{13}. Dicho grupo incluye el fenil-C_{14} (que se genera cuando el alimento inicial de parafinas

contiene C_{14}) y compuestos más pesados, como di-fenilalcanos, fluorenos, compuestos poliaromáticos monoalquilados, indanos, alquilfenil indenos, tetralinas, etc. Este grupo de subproductos no es perfectamente separable del alquilato mediante un proceso de destilación, ya que los rangos de destilación están muy próximos entre si. Hemos de tener en cuenta que los compuestos cromóforos tienen un efecto indeseable incluso a nivel de trazas.

***Ligeros:** Estos compuestos tienen un peso molecular inferior al del alquilato más ligero comprendido dentro del grupo del alquilato (fenil-C10). Esto implica que los productos aquí incluidos contienen un número de átomos de carbono menor o igual a 16. Este grupo comprende alquilaromáticos de cadena corta, y también compuestos poliaromáticos y otros subproductos generados por procesos de craqueo.

***Alquilato crudo**: Bajo este nombre se denomina la mezcla de alquilato y alquilato pesado procedente de la etapa de alquilación, una vez que se han separado del benceno no reaccionado, los ligeros y las parafinas.

En general, el empleo de tratadores de arcillas es aplicado en procesos de alquilación de especies aromáticas cuando se emplea un sólido ácido como catalizador. El estado de la técnica refleja el empleo de numerosos catalizadores sólidos ácidos para la producción de alquilbenceno, como faujasitas sintéticas (zeolitas X e Y), zeolita L, ZSM-5, ZSM-18, ZSM-20, mordenita, ofertita, sílica-alúmina amorfa, etc. Este tipo de procesos catalíticos genera una cantidad similar de subproductos pesados que la tecnología HF. En el proceso con HF, parte de los compuestos cromóforos formados en etapas previas y también en la etapa de alquilación son transferidos a la fase del HF, siendo separados así del alquilato crudo, y luego extraídos del proceso en la columna de regeneración de HF. Esta etapa de lavado ácido no existe en los procesos que emplean catalizadores sólidos, por lo que dichos subproductos pesados permanecen en la corriente de alquilbencenos. Por lo tanto, la tecnología basada en catalizadores sólidos requiere de una etapa de purificación posterior para limpiar el alquilato. Así, la patente **U.S. Pat. No.**

5,157,158 revela el empleo de un tratador de arcilla para el caso de alquilación con catalizadores sólidos. Existen también otras patentes relacionadas con la eliminación de precursores de color en alquilbencenos obtenidos mediante procesos de alquilación basados en la tecnología del $AlCl_3$, en los que se propone el empleo de sólidos purificadores basados en alúmina, como arcillas de bauxita (**U.S. Pat. No 4,468,476)** o arcillas de bauxita depositadas sobre matrices de alúmina (**U.S. Pat. No 4,433,196).**

La configuración típica de un tratador de arcillas en un proceso de alquilación basado en catalizadores sólidos está representada en la patente **U.S. Pat. No. 5,157,158),** en se describe como todo el "alquilato crudo", corriente 10, es alimentado a la columna de destilación, unidad 101. El alquilato es separado por la cabeza de la columna, corriente 20, mientras que el alquilato pesado abandona la columna a través de la corriente de fondo, corriente 30. Todo el alquilato, corriente 20, es alimentado al tratador de arcillas, unidad 201, y seguidamente, a través de la corriente 40, al stripper de benceno, unidad 401. El benceno producido en el tratador de arcilla es separado del alquilato, abandonando la columna de stripping por su cabeza, corriente 50, y siendo recirculado al proceso. Después de la columna de stripping, el alquilato purificado es enviado directamente a los tanques de almacenamiento a través de la corriente 60, sin retorno al proceso. La calidad del alquilato final es buena porque casi el 100% del alquilato pesado inicial es separado en la columna de destilación inicial, pero los costes de operación son elevados al tener que tratar toda la corriente de alquilato.

Existe pues la necesidad de fabricación de detergentes que posean un bajo color de sulfonación y cuyo proceso de fabricación tenga unos costes económicos asociados muy bajos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos basado en un sistema de percolación de la fracción del alquilato en la que se concentran los precursores de color, con una arcilla seleccionada dispuesta en un reactor de lecho fijo. Las impurezas son eliminadas en

condiciones que minimizan las reacciones secundarias, proporcionando un alquilato final con un color de sulfonación mínimo, y con costes de operación muy bajos, De tal forma que se solucionan los problemas planteados en el estado de la técnica.

Así pues un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos que comprende las siguientes etapas:

i) separación en una columna de destilación de una mezcla de compuestos alquilaromáticos para dar lugar a una fracción ligera, relativamente libre de precursores cromóforos y una fracción pesada, en la cual se encuentran concentrados los precursores cromóforos,

ii) separación en una columna de destilación de la fracción pesada de la etapa i) para dar lugar a una fracción ligera, compuesta por alquilato con una cierta cantidad de precursores cromóforos y una fracción pesada, compuesta fundamentalmente por alquilato pesado, dicho alquilato pesado es almacenado en tanques,

iii) eliminación de los precursores cromóforos de la fracción ligera de la etapa ii) mediante percolación en lecho fijo con sólido purificador, dicho sólido purificador es una arcilla seleccionada.

iv) Eliminación mediante columna de afino de los subproductos ligeros formados en la etapa iii) de tal forma, que se obtiene un alquilato purificado.

v) Mezclar el alquilato purificado obtenido en la etapa iv) con la fracción más ligera obtenida en la destilación de la etapa i), de tal forma que se genera una corriente de alquilato que, una vez sulfonada, proporciona un sulfonato de alquilbenceno con muy bajo color de sulfonación.

En una realización particular de la presente el compuesto alquilaromático a purificar, comprende una cadena alquílica de 9 a 25 átomos de carbono.

En otra realización particular, al menos el 85% en peso de los compuestos alquilaromáticos comprenden grupos alquílicos lineales.

En una realización particular, el grupo aromático constituyente de los compuestos alquilaromáticos es seleccionado del grupo consistente en: benceno, tolueno y xileno.

En una realización particular, el compuesto alquilaromático comprende un máximo de 1% en peso de compuestos aromáticos.

En una realización particular, el compuesto alquilaromático comprende un máximo de 1% en peso de parafinas.

En una realización particular, la columna de destilación de la etapa i), separa entre 60-80% en peso del alimento por su cabeza, preferiblemente separa un 75% en peso del alimento por su cabeza.

En una realización particular, la columna de destilación de la etapa i), opera a una temperatura de fondos comprendida entre 150-250 °C.

En una realización particular de la presente invención, la columna de destilación de la etapa i), opera a una temperatura de cabeza comprendida entre 90-175 °C.

En una realización particular de la presente invención, la columna de destilación de la etapa i), opera a una presión de de cabeza comprendida entre 0-1 bar.

En una realización particular de la presente invención, la columna de destilación de la etapa ii), opera a una temperatura de fondos comprendida entre 175-290 °C.

En una realización particular de la presente invención, la columna de destilación de la etapa ii), opera a una temperatura de cabeza comprendida entre 90-200 °C .

En una realización particular de la presente invención, la columna de destilación de la etapa ii) opera a una presión de cabeza comprendida entre 0-1 bar.

En una realización particular de la presente invención, la etapa iii) de eliminación de los precursores cromóforos se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50-150 °C, preferentemente entre 60-140 °C.

En una realización particular de la presente invención, la etapa iii) de eliminación de los precursores cromóforos se lleva a cabo a una velocidad espacial del líquido comprendida entre 0,3-4 h^{-1}

En una realización particular de la presente invención, el sólido purificador de la etapa iii) es seleccionado del grupo consistente en: zeolita, tamiz molecular, sílice,

sílice alúmina, gel de sílice, silicato de magnesio macroporoso, alúmina activada, esmectita modificada, acetato de celulosa, gel de poliestireno macroporoso, carbón activo y membranas poliméricas organoselectivas de alta eficacia, preferentemente esmectita modificada.

En una realización particular, el sólido purificador de la etapa iii) comprende:

a) una relación silicio:aluminio total comprendida entre 2,0:1,0-10:1,0, preferentemente 5.6-1.0

b) Entre 0,5-4% en peso de Mg, preferentemente 1,2 % en peso de Mg

c) Entre 0,2-3% en peso de Fe, preferentemente 0,9 % en peso de Fe

d) Entre 0,1-2% en peso de Ca, preferentemente 0,4 % en peso de Ca

e) Entre 0,1-2% en peso de S, preferentemente 0,5 % en peso de S

f) Entre 0,01-0,5 % en peso de F, preferentemente 0,5 % en peso de F

g) Entre 0,0001-0,005 % en peso de Na, preferentemente 0,005 % en Na

En una realización particular, el sólido purificador de la etapa iii) comprende:

a) un patrón de difracción de rayos X en polvo caracterizado porque el pico de difracción más intenso aparece en ángulo 2 theta correspondiente a 5,74°, y el resto de picos de difracción aparecen en ángulos 2 theta correspondientes a 19,77°, 26,63°, 54,11°, 61,85°, 68,11° y 76,33° ordenados de mayor a menor intensidad de los picos asociados

b) un área específica total (BET) comprendida entre 200-800 m^2/g, preferentemente 390 m^2/g

c) un volumen de poro total comprendido entre 0,1-1 ml/g, preferentemente 0,5 ml/g

d) Una distribución de macroporo donde el diámetro del macroporo está comprendido entre 20-2000 angstroms, preferentemente 20-60 angstroms, con un diámetro medio en términos de volumen de poro centrado en 40 angstroms.

En una realización particular, el sólido purificador de la etapa iii), comprende una acidez comprendida entre 100-900 micromoles por gramo, en una realización

particular, esta acidez es determinada por termogravimetría con n-propil amina asistida con espectroscopia de masas, por una concentración total de centros ácidos

En una realización particular de la presente invención el alquilato purificado obtenido en la etapa iv) no contiene benceno.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra un esquema de la reacción de la presente invención en forma de diagrama de corrientes.

La figura 2, muestra el cromatograma resultante del alquilato crudo analizado pro cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).

La figura 3, representa el cromatograma de la corriente de cabeza de la primera columna de destilación.

La figura 4, muestra el cromatograma obtenido por GC-FID de la corriente de cabeza de la segunda columna de destilación.

La figura 5, muestra el decrecimiento del color de sulfonación con el contenido de L-DAB.

La figura 6, muestra de manera simultánea y amplificada las zonas de los cromatogramas mostrados en las figuras 3 y 4, correspondientes a tiempos de retención superiores a 50 minutos.

Descripción detallada de la invención

La figura 1 representa un esquema no limitante para la práctica de esta invención.

El compuesto alquilaromático lineal en crudo puede ser obtenido mediante la alquilación de un compuesto aromático, preferiblemente benceno, con olefinas de 9 a 25 átomos de carbono, preferiblemente obtenidas por deshidrogenación de las correspondientes parafinas lineales, en presencia de un catalizador homogéneo, preferiblemente HF.

La corriente 10 es la alimentación de alquilato crudo, que es alimentado a la primera columna de destilación, unidad 101, en la que es separada en dos fracciones. La fracción más ligera, aproximadamente un 75% en peso del

alquilato crudo inicial, es separado por la cabeza de la columna, corriente 20, mientras que la segunda fracción más pesada emerge por el fondo de la columna, corriente 30. La corriente 30 es alimentada a la segunda columna de destilación, unidad 201. En esta unidad, casi todo el alquilato contenido en la corriente 30 es separado por la cabeza de la columna, corriente 40, mientras que el resto de compuestos, fundamentalmente alquilato pesado, son extraídos por el fondo de la columna, corriente 50, y enviados a almacenar. La corriente 40 es alimentada al tratador de arcilla, unidad 301, en la cual es percolada a través del lecho fijo que contiene la arcilla seleccionada. El alquilato resultante, corriente 60, que puede contener trazas de benceno asociado a reacciones indeseadas, es alimentado al stripper de benceno, unidad 401, en la que el benceno es arrastrado con ayuda de una corriente de nitrógeno y/o una adecuada temperatura y presión. El benceno arrastrado sale de la columna por la cabeza, corriente 70, pudiendo ser recirculado al proceso de alquilación, más exactamente a la columna de benceno, en la que el benceno no reaccionado es separado del alquilato y las parafinas. El alquilato purificado, corriente 80, es mezclado con la corriente 20 para obtener un alquilato de altísima pureza que, una vez sulfonado tiene un color de sulfonación muy bajo.

Esta invención es descrita a continuación, solo en términos ilustrativos, por medio del siguiente ejemplo, que nunca debería ser considerado como limitante del alcance de la presente invención.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

Este ejemplo ilustra como los precursores cromóforos se encuentran localizados principalmente en las fracciones más pesadas del alquilato crudo, que aquí han sido denominadas como alquilato pesado. Para evaluar dicha localización se han llevado a cabo varios análisis. El primero de ellos, sobre un alquilato crudo obtenido de un proceso de alquilación de benceno con olefinas C_{10}-C_{13} procedentes de la deshidrogenación de parafinas, en el que el catalizador era HF. Dicho alquilato crudo ha sido analizado por Cromatografía de gases-Espectrometría de masas (GC-MS). El cromatograma resultante se muestra en la figura 2, como puede

apreciarse en el cromatograma de la figura 2, y en vista de lo expuesto en el capítulo del estado de la técnica, pueden distinguirse claramente dos grupos principales de compuestos en el alquilato crudo. El primer grupo de picos, localizado en el rango de tiempos de retención de 25 a 50 minutos, corresponde al alquilato, es decir, monoalquilbenceno en el rango de fenil-C_{10} a fenil-C_{13}. Después, se localiza el alquilato pesado, en el rango de tiempos de residencia correspondiente a tiempos superiores a 50 minutos. Dentro de este alquilato pesado podemos reconocer sus dos subfamilias: dialquilbencenos, en el rango por encima de 60 minutos, y dialquilbencenos ligeros, en el rango de 50 a 60 minutos.

Una vez analizado por GC-MS, el alquilato crudo fue destilado en dos etapas. En la primera etapa se destiló un 75% del alquilato crudo de partida en forma de alquilato muy puro por la cabeza de la columna, mientras que el alquilato pesado y algo de alquilato quedaban en el fondo. Después, esta fracción más pesada fue destilada de nuevo, para separar por la cabeza alquilato con una cierta cantidad de especies pesadas, y alquilato pesado por el fondo. Tanto la corriente de cabeza de la primera columna como de la segunda fueron analizadas mediante el método UOP 698 (GC-FID). La figura 3 representa el cromatograma de la corriente de cabeza de la primera columna:

La figura 4 representa el cromatograma obtenido por GC-FID de la corriente de cabeza de la segunda columna de destilación. Puede verse como, por medio de una doble destilación, el alquilato parece haber sido perfectamente separado del alquilato pesado. La única diferencia entre los cromatogramas 3 y 4 parece deberse a la distinta abundancia relativa de los diferentes homólogos (diferente longitud de la cadena alquílica). Como puede suponerse, el alquilato más ligero representado en la figura 10 es más rico en los homólogos más ligeros (fenil-C_{10} y fenil-C_{11}), mientras que la fracción más pesada del alquilato representada en la figura 5 es más rica en los más pesados (fenil-C_{12} y fenil-C_{13}).

Pero cuando se sulfona las dos muestras de alquilato tal como se establece en el estado de la técnica, se observa que ambas muestras presentan una cierta coloración. Mientras la muestra correspondiente a la fracción más ligera del alquilato presenta una coloración casi inapreciable, la muestra de la fracción de alquilato más

pesada presenta una coloración bastante intensa. Puesto que ni los alquilbencenos puros ni los dialquilbencenos (DAB) son especies cromóforas, hemos de analizar la región en la que los cromóforos pueden estar más fácilmente concentrados. Algunos de los compuestos polialquilaromáticos que son responsables del color de sulfonación eluyen en el rango de tiempo entre los dialquilbencenos ligeros (L-DAB) y los dialquilbencenos (DAB C_{26-32}). En la figura 5 se aprecia fácilmente como el color de sulfonación se correlaciona con el contenido de dichos dialquilbencenos ligeros, de tal manera que a menor contenido en dichos compuestos, menor color de sulfonación, por lo tanto, hemos de centrarnos en la región de tiempos de retención más altos, próximos al rango en el que eluyen los L-DAB, para localizar dichos cromóforos.

En la figura 6 se muestran de manera simultánea y amplificada las zonas de los cromatogramas mostrados en las figuras 3 y 4, correspondientes a tiempos de retención superiores a 50 minutos. La línea superior corresponde al cromatograma de la fracción más pesada del alquilato (figura 3 ampliada), mientras que la inferior corresponde al cromatograma ampliado de la fracción más ligera del alquilato (figura 3 ampliada):

El pico común más intenso, que aparece a un tiempo de retención de 35,8 minutos, corresponde al 2-fenil tridecano. Puede verse como existe una notable diferencia entre los contenidos de alquilato pesado en la fracción más ligera y la más pesada del alquilato. La fracción más pesada del alquilato contiene una mayor cantidad de compuestos pesados indeseables que la fracción más ligera. Esto implica que el mayor color de sulfonación observado al sulfonar la fracción más pesada del alquilato está relacionada con un mayor contenido en este tipo de productos pesados, que eluyen en el rango comprendido entre los L-DAB y el DAB, tan cerca o incluso superpuestos al alquilato, que resulta imposible a escala industrial su separación del alquilato por medio de un proceso de destilación. Por ello, si operamos con una única columna de destilación y queremos tener una buena recuperación de alquilato, no podremos obtener un alquilato puro. Sin embargo, si empleamos dos columnas de destilación de una manera consecutiva, podremos concentrar las especies cromóforas

en la corriente de cabeza de la segunda columna, disminuyendo en gran medida la cantidad de alquilato (25 % en peso o menos) que es necesario tratar con la arcilla.

Ejemplo 2:

Este ejemplo ilustra las ventajas de emplear una esmectita seleccionada de acidez modificada para eliminar los precursores de color de mezclas de alquilbencenos, frente al empleo de otros aluminosilicatos comerciales.

La muestra de partida de alquilbencenos lineales, en el rango de fenil-C_{10} a fenil-C_{13}, procedía de un proceso de alquilación de olefinas procedentes de la deshidrogenación de parafinas con benceno empleando HF como catalizador. El benceno y las parafinas habían sido previamente separados por destilación. El alquilato crudo resultante ha sido destilado en dos etapas. En una primera etapa se ha separado un 75 % en peso de la alimentación por la cabeza, proporcionando una fracción ligera de alquilato con muy bajo contenido en cromóforos. El producto de fondos, alquilato más alquilato pesado, fue alimentado a una segunda columna de destilación, donde se le volvió a someter a un proceso de destilación, obteniéndose todo el alquilato y algunas impurezas por la cabeza de la columna, y alquilato pesado por el fondo.

Ambas muestras de alquilato (el alquilato más ligero de la primera cabeza y el más pesado de la segunda cabeza fueron sulfonadas tal y como se define en el estado del arte. Las condiciones de sulfonación están resumidas en la tabla 1:

TABLA 1

SO_3 /LAB razón molar	1,10:1
Tiempo reacción (h)	1,5
Temperatura reacción (°C)	40 – 45
Tiempo digestion (h)	1
Temperatura digestion (°C)	40 – 45
Tiempo hidrólisis (h)	0,5
Temperatura hidrólisis (°C)	40 – 45

La composición del alquilato, de la fracción más ligera del alquilato (cabeza de la primera columna) y de la fracción más pesada del alquilato (cabeza de la segunda columna), está resumida en la tabla 2:

TABLA 2

	<Fenil C_{10} (%peso)	Fenil C_{10} (%peso)	Fenil C_{11} (%peso)	Fenil C_{12} (%peso)	Fenil C_{13} (%peso)	> Fenil C_{13} (%peso)	Color de sulfonación (escala Klett)
Alquilato	0,6	15,7	32,7	29,1	21,1	0,8	14
Alquilato más ligero	0,8	20,2	38,7	27,4	12,4	0,5	5
Alquilato más pesado	0,1	2,1	14,7	34,3	47,1	1,7	38

El color de sulfonación fue medido mediante un colorímetro Klett-Summerson, empleando una disolución de materia activa al 5%, es decir, una disolución con un 5% en peso de HLAS en agua, similar a las concentraciones típicas de HLAS (una vez neutralizado) en formulaciones comerciales. El color de sulfonación 5 tiene un cierto tono anaranjado, mientras que un color de sulfonación de 38 es marrón oscuro. Una vez que concentramos los cromóforos en la fracción más pesada del alquilato mediante un sistema de destilación en dos etapas, dicha fracción fue sometida a percolación con distintos tipos de aluminosilicatos.

Se emplearon cinco tipos distintos de bentonitas, ampliamente usadas como adsorbentes, para determinar su capacidad de eliminar las especies cromóforas del alquilato. Dichas muestras han sido denominadas A (esmectita acidificada considerada en esta invención), B (bentonita cálcica acidificada), C (bentonita cálcica acidificada), D (arcilla) y E (arcilla). Su composición química, determinada por fluorescencia de rayos X, está resumida en la tabla 3 (base seca / diferencia al 100% corresponde a las pérdidas por ignición a 100ºC):

TABLA 3

compuesto	% en peso en el sólido A	% en peso en el sólido B	% en peso en el sólido C	% en peso en el sólido D	% en peso en el sólido E
Al_2O_3	12,26	15,56	15,61	15,00	16,5
SiO_2	80,37	76,51	74,71	72,00	70,0
SO_3	1,12	-----	-----	-----	-----
K_2O	-----	1,43	0,92	1,7	1,2
MgO	2,04	1,18	2,04	1,2	1,5
CaO	0,57	-----	0,41	0,3	0,1
TiO_2	-----	0,45	0,44	-----	-----
Fe_2O_3	1,29	2,91	3,61	2,8	4,0
Na (ppm)	**916**	**2236**	**1385**	**3500**	**2000**

Sus propiedades de textura y de acidez se encuentran resumidas en la tabla 4. La concentración de centros ácidos ha sido determinada para las muestras A, B y C mediante un sistema de desorción térmica programada (TPD) de n-propil amina, siendo diferenciados los centros fuertes de los débiles:

TABLA 4

Sólido purificador	A	B	C	D	E
Área BET (m^2/g)	390	261	287	250	260
Volumen acumulativo de poro (ml/g)	0,4671	0,4162	0,3597	0,3810	0,4000
Centros ácidos fuertes (umol/g)	131,9	120,1	125,8	--------	---------
Centros ácidos débiles (umol/g)	178,4	50,3	99,8	---------	----------

Los aluminosilicatos seleccionados han sido cargados en un lecho fijo situado en un reactor termostatizado de acero inoxidable. Cada aluminosilicato ha sido activado pasando un gas inerte caliente a través del lecho para eliminar el agua adsorbida. Después, el alquilato a tratar fue percolado a través del lecho en cada caso. Las condiciones de operación se encuentran resumidas en la tabla 5:

TABLA 5

Diámetro de partícula (um)	30-60
Volumen lecho (cm^3)	100
Temperatura activación (°C)	120
Activación LHSV (h^{-1})	2
Tiempo activación (h)	12
Fluido activación	N_2
Temperatura purificación (°C)	40-160
Purificación LHSV (h^{-1})	2

Una vez purificada, cada muestra de alquilato resultante fue sulfonada, como se definía en la tabla 1. El color final de sulfonación se toma como referencia para comparar el comportamiento de los aluminosilicatos seleccionados. Los colores de sulfonación correspondientes a cada muestra de alquilato tratada por cada sólido a las temperaturas de control se encuentran resumidos en la tabla 6. El color de sulfonación del alquilato no tratado es de 38. Las unidades de color se encuentran referidas a la escala de Klett-Summerson:

TABLA 6

Temperatura (°C)	Color Klett A	Color Klett B	Color Klett C	Color Klett D	Color Klett E
40,0	3	12	18	15	17
80,0	2	9	11	6	16
120,0	5	11	11	17	21
160,0	15	15	25	28	36

Como puede verse en la tabla 6, el aluminosilicato A proporciona el mínimo color final de sulfonación en todo el rango de temperaturas probadas, reduciendo de una manera drástica su valor inicial. Su efecto es claramente mejor que el de los otros aluminosilicatos probados. El segundo mejor purificador, en términos de reducción del color de sulfonación, es el aluminosilicato D. Puede observarse además que el color de sulfonación experimenta una primera disminución al aumentar la temperatura de 40°C a 80°C, seguido de un aumento del color cuando se aumenta la temperatura por encima de 80°C en todos los casos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos que comprende las siguientes etapas:

i) separación en una columna de destilación de una mezcla de compuestos alquilaromáticos para dar lugar a una fracción ligera y una fracción pesada

ii) separación en una columna de destilación de la fracción pesada de la etapa i) para dar lugar a una fracción ligera y una fracción pesada

iii) eliminación de los precursores cromóforos de la fracción ligera de la etapa ii) mediante percolación en lecho fijo con sólido purificador

iv) eliminación mediante una columna de afino de los subproductos ligeros formados en la etapa iii)

v) mezcla del alquilato purificado obtenido en la etapa iv) con la fracción más ligera obtenida en la destilación de la etapa i).

2. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según la reivindicación 1, donde el compuesto alquilaromático comprende una cadena alquílica de 9-25 átomos de carbono.

3. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde las cadenas alquílicas de al menos el 85% en peso de los compuestos alquilaromáticos son lineales comprenden grupos alquílicos lineales.

4. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el grupo aromático constituyente de los compuestos alquilaromáticos es seleccionado del grupo consistente en: benceno, tolueno y xileno.

5. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto alquilaromático comprende un máximo del 1 % en peso de compuestos aromáticos.

6. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el compuesto alquilaromático comprende un máximo del 1 % en peso de parafinas.

7. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la columna de destilación de la etapa i), separa entre 60-85 % en peso del alimento por su cabeza.

8. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la columna de destilación de la etapa i), opera a una temperatura de fondos comprendida entre 150-250 °C.

9. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la columna de destilación de la etapa i), opera a una temperatura de cabeza comprendida entre 90-175 °C.

10. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la columna de destilación de la etapa i), opera a una presión de cabeza comprendida entre 0-1 bar.

11. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde la columna de destilación de la etapa ii), opera a una temperatura de fondos comprendida entre 175-290°C.

12. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde la columna de destilación de la etapa ii), opera a una temperatura de cabeza comprendida entre 90 y 200°C.

13. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la columna de destilación de la etapa ii), opera a una presión de cabeza comprendida entre 0-1 bar.

14. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la etapa iii) de eliminación de los precursores cromóforos se realiza a una temperatura comprendida entre 50-150°C.

15. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde la etapa iii) de eliminación de los precursores cromóforos se realiza a una velocidad espacial del líquido comprendida entre 0.3-4 h^{-1}.

16. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el sólido purificador de la etapa iii) es seleccionado del grupo consistente en: zeolita, tamiz molecular, sílice, sílice alúmina, gel de sílice, silicato de magnesio macroporoso, alúmina activada, esmectita modificada, acetato de celulosa, gel de poliestireno macroporoso, carbón activo y membranas poliméricas organoselectivas de alta eficacia.

17. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde el sólido purificador de la etapa iii) es una esmectita modificada.

18. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde el sólido purificador de la etapa iii) comprende:

a) una relación silicio:aluminio total comprendida entre 2,0:1,0-10:1,0

b) Entre 0,5-4% en peso de Mg

c) Entre 0,2-3% en peso de Fe

d) Entre 0,1-2% en peso de Ca

e) Entre 0,1-2% en peso de S

f) Entre 0,01-0,5 % en peso de F

g) Entre 0,0001-0,005 % en peso de Na

19. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el sólido purificador de la etapa iii) comprende:

a) un patrón de difracción de rayos X en polvo caracterizado porque el pico de difracción más intenso aparece en ángulo 2 theta correspondiente a 5.74°, y el resto de picos de difracción aparecen en ángulos 2 theta correspondientes a 19,77°, 26,63°, 54,11°, 61,85°, 68,11° y 76,33° ordenados de mayor a menor intensidad de los picos asociados

b) un área específica total (BET) comprendida entre 200-800 m^2/g

c) un volumen de poro total comprendido entre 0,1-1 ml/g

d) Una distribución de macroporo donde el diámetro del macroporo está comprendido entre 20-2000 angstroms.

20. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde el sólido purificador de la etapa iii) comprende una acidez de 100-900 micromoles por gramo.

21. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde la columna de afino de la etapa iv) opera a una temperatura comprendida entre 60-250 °C.

22. Procedimiento para la purificación de compuestos alquilaromáticos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, donde el alquilato purificado obtenido en la etapa iv) no contiene benceno.

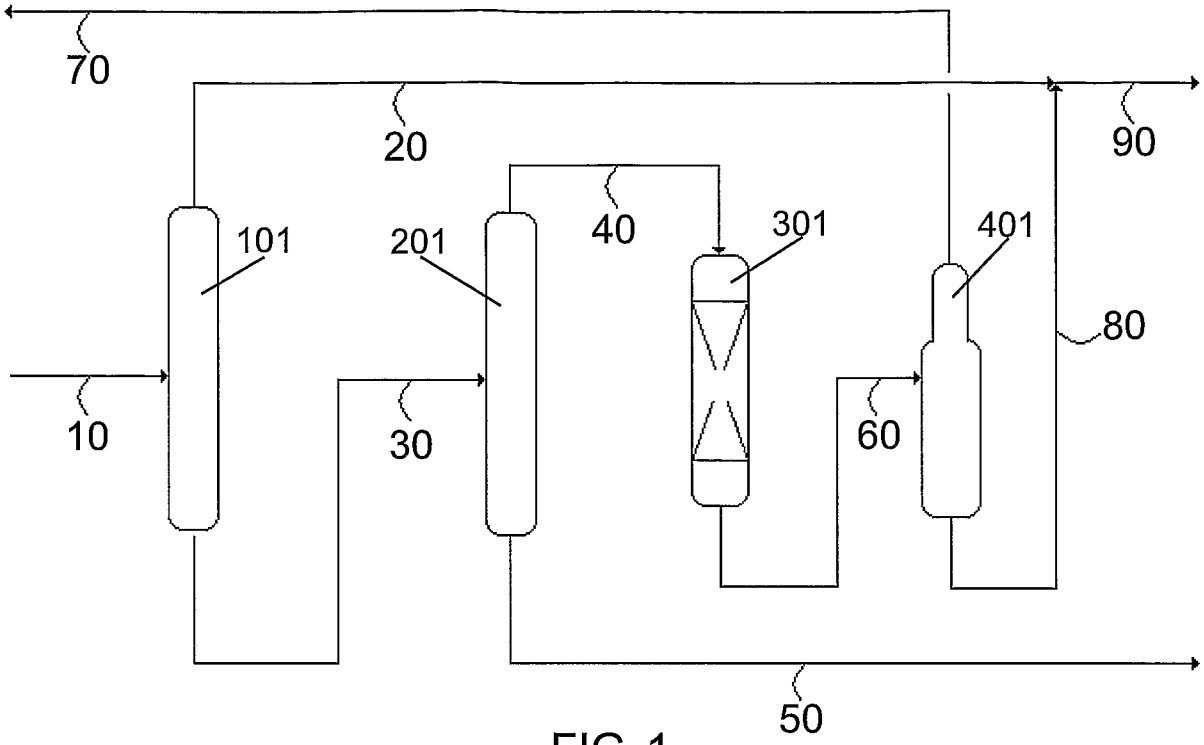

70
20
90
101
201
40
301
401
80
10
30
60
50

FIG. 1

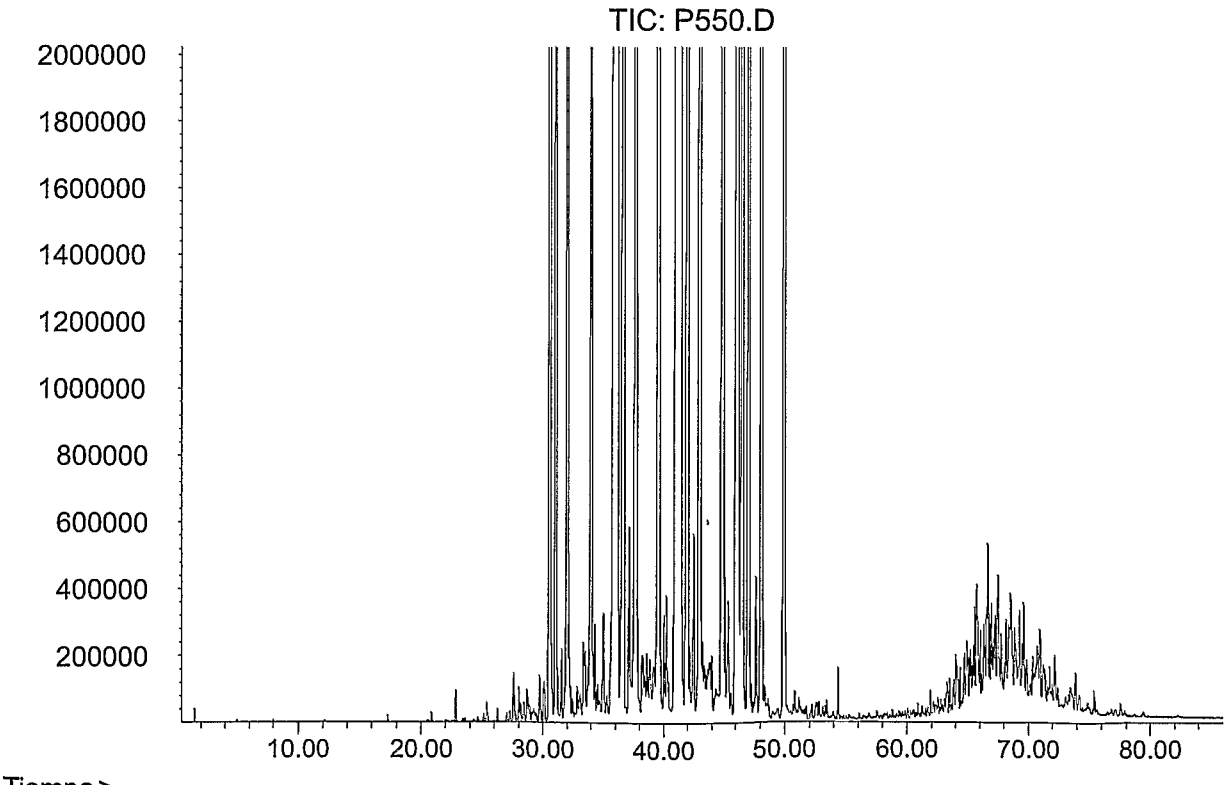

Absorbancia
TIC: P550.D
2000000
1800000
1600000
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
70.00
80.00
Tiempo->

FIG. 2

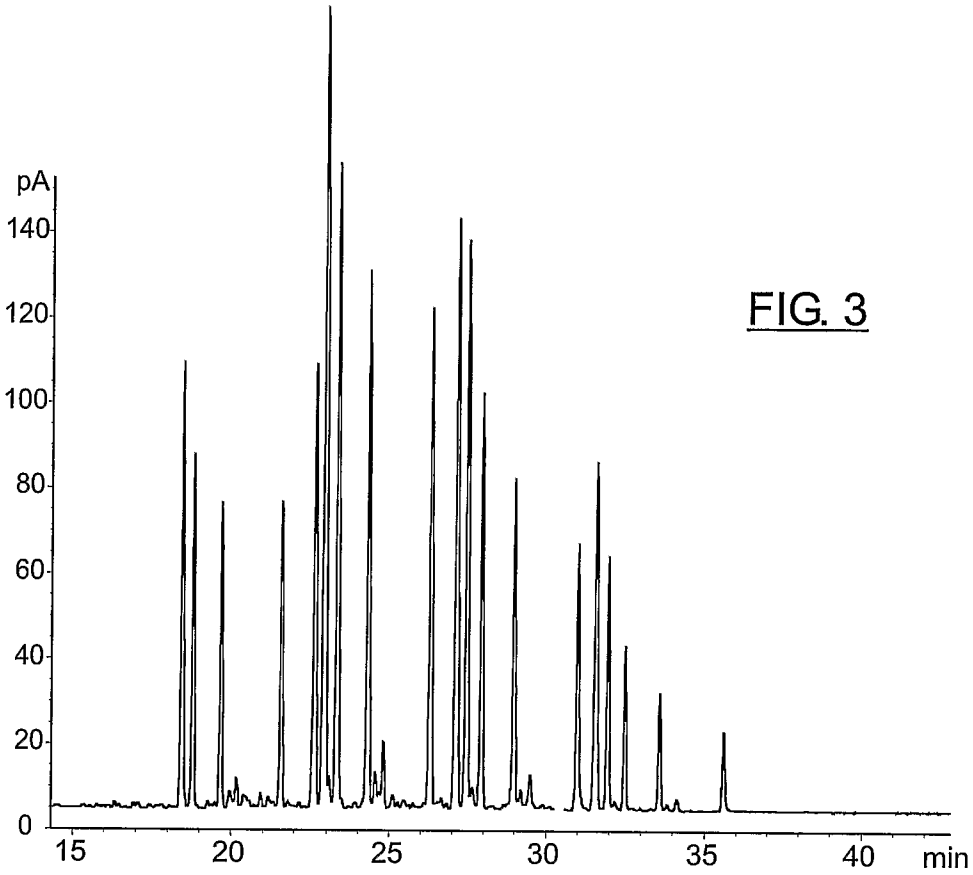

pA
140
120
100
80
60
40
20
0
15
20
25
30
35
40
min

FIG. 3

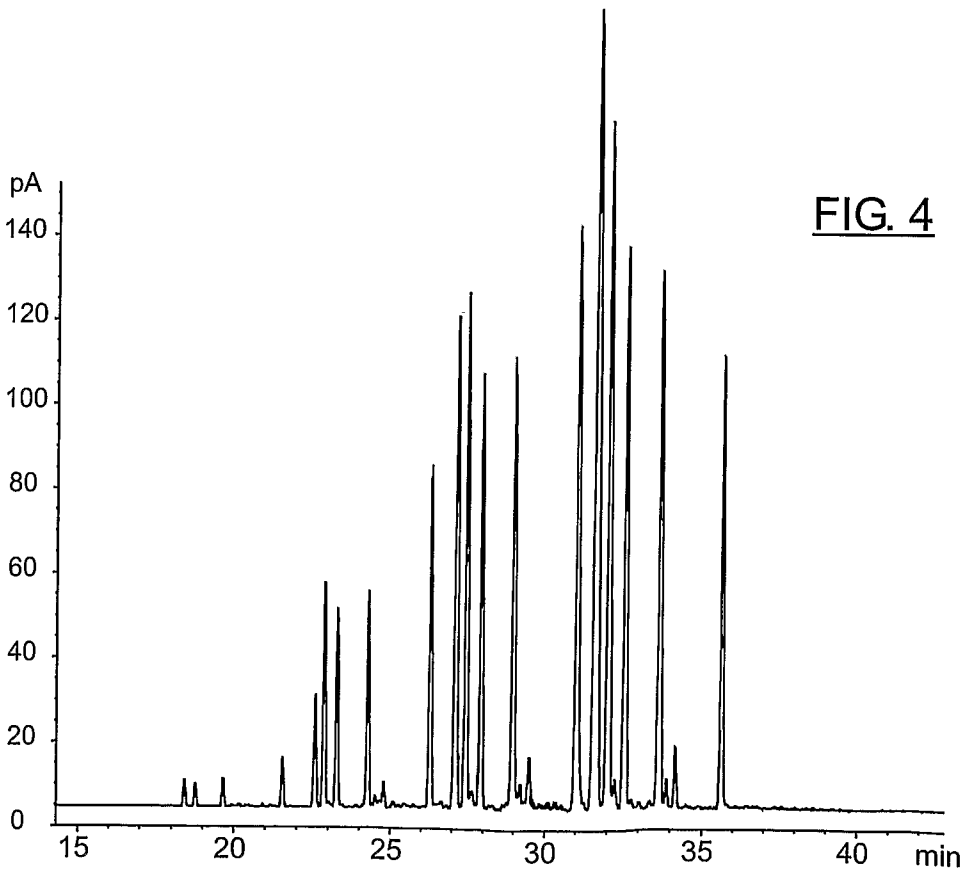

pA
140
120
100
80
60
40
20
0
15
20
25
30
35
40
min

FIG. 4

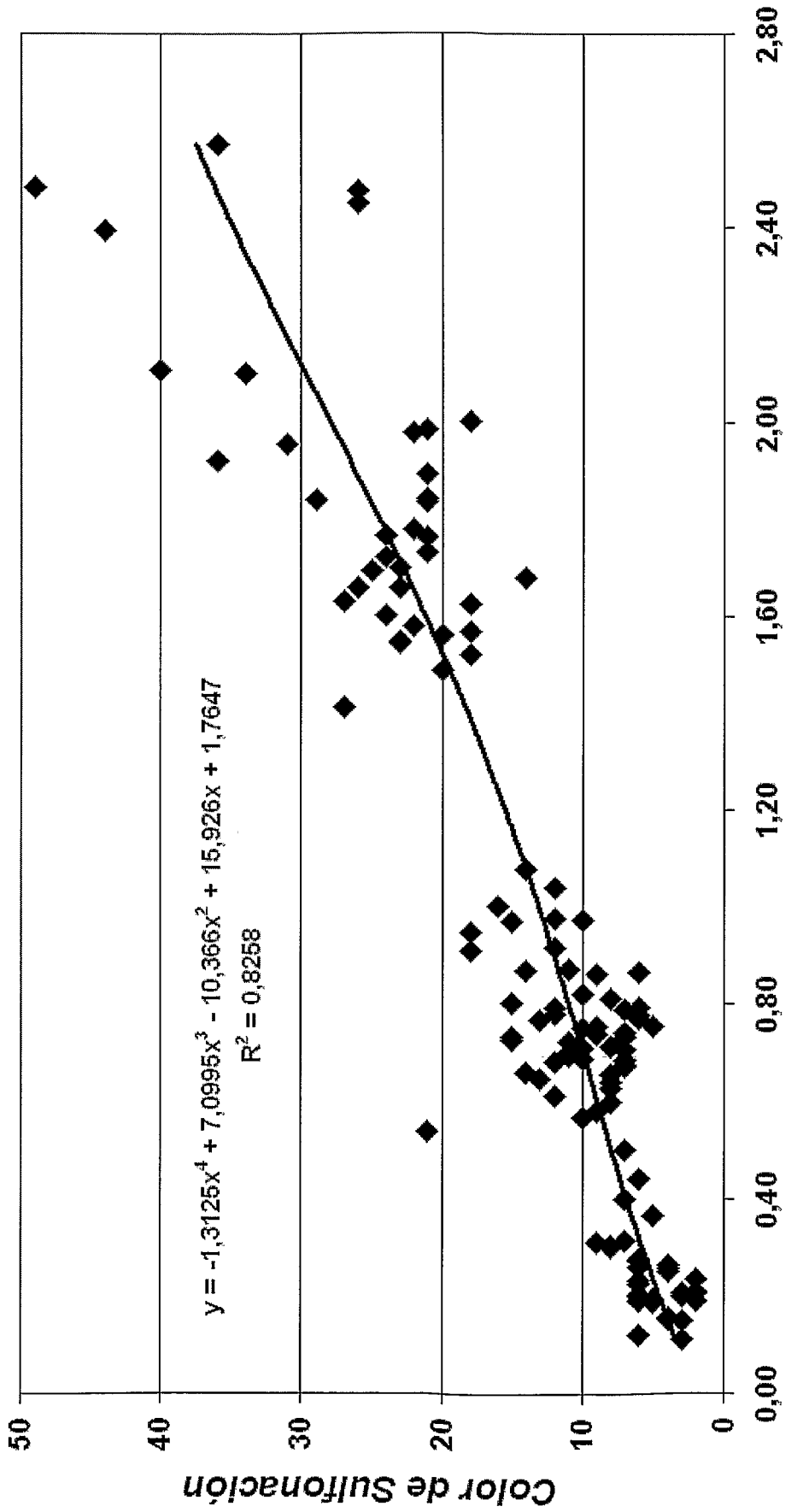

Color de Sulfonacion
L-DAB (%peso)
y = -1,3125x⁴ + 7,0995x³ - 10,366x² + 15,926x + 1,7647
R² = 0,8258
0
10
20
30
40
50
0,00
0,40
0,80
1,20
1,60
2,00
2,40
2,80

FIG. 5

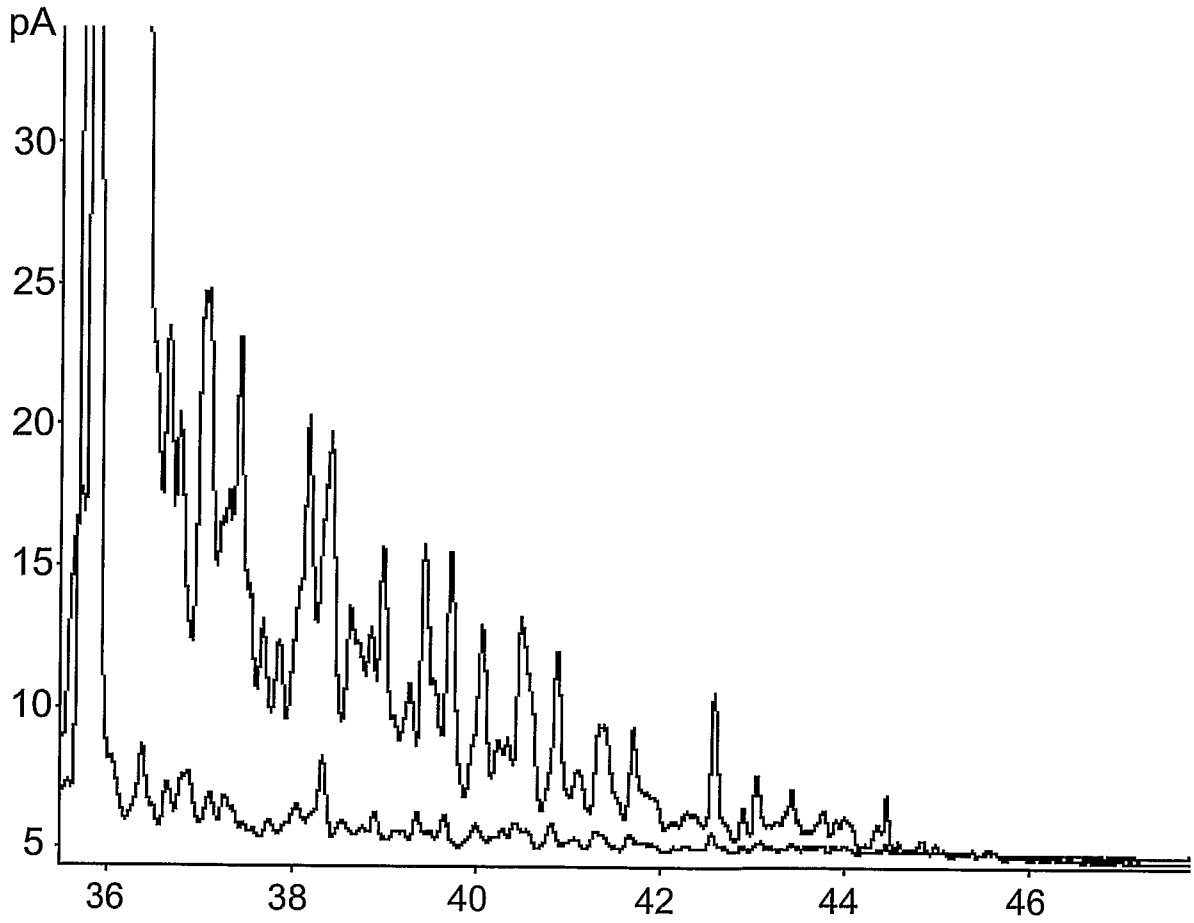


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2006/000217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see additional sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT,EPODOC,WPI,CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4433196 A (K. YANG et al.) 21.02.1984, column 2, lines 11-67, column 3, lines 3-9	1-22
A	EP 520975 A1 (MONSANTO CO.) 30.12.1992, page 3, lines 16-40	1-22
A	US 4691068 A (K. W. RESH) 01.09.1987, column 1, lines 59-68, column 2, lines 6-68, column 3, lines 1-32	1-22
A	US 6069285 A (T. R. FRITSCH et al.) 30.05.2000, column 12, lines 44-50, column 13, lines 50-67, column 14, lines 1-31	1-22
A	US 6169219 B1 (M. KOJIMA et al.) 02.01.2001, column 5, lines 44-67, column 6, lines 1-53, column 8, lines 5-30	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18.12.2006	02 January 2007 (02.01.07)
Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O. Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

US 4433196 A	21.02.1984	US 4468476 A	28.08.1984
EP 0520975 A	30.12.1992	MX 9203445 A	01.12.1992
		CA 2072487 A	29.12.1992
		CN 1068100 A	20.01.1993
		CN 1034658 C	23.04.1997
		BR 9202474 A	09.02.1993
		US 5185485 A	09.02.1993
		JP 5271115 A	19.10.1993
		JP 2642281 B	20.08.1997
		ES 2053422 T	01.08.1994
		KR 950012994 B	24.10.1995
		AT 144761 T	15.11.1996
		DE 69214884 D	05.12.1996
		DE 69214884 T	12.06.1997
US4691068A A	01.09.1987	NONE	----------
US 6069285 A	30.05.2000	CA 2310216 A	09.12.2000
		TW 574200 B	01.02.2004
US6169219B B	02.01.2001	NONE	----------

International application No.
PCT/ ES 2006/000217

I.P.C. 8 :

C07C 2/66 (2006.01)
C07C 15/107 (2006.01)
C07C 7/05 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01)
C11D 3/18 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/000217

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT,EPODOC,WPI,CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 4433196 A (K. YANG et al.) 21.02.1984, columna 2, líneas 11-67, columna 3, líneas 3-9	1-22
A	EP 520975 A1 (MONSANTO CO.) 30.12.1992, página 3, líneas 16-40	1-22
A	US 4691068 A (K. W. RESH) 01.09.1987, columna 1, líneas 59-68, columna 2, líneas 6-68, columna 3, líneas 1-32	1-22
A	US 6069285 A (T. R. FRITSCH et al.) 30.05.2000, columna 12, líneas 44-50, columna 13, líneas 50-67, columna 14, líneas 1-31	1-22
A	US 6169219 B1 (M. KOJIMA et al.) 02.01.2001, columna 5, líneas 44-67, columna 6, líneas 1-53, columna 8, líneas 5-30	1-22

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
18.12.2006	02 enero 2007 (02-01-2007)
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España. Nº de fax 34 91 3495304	Funcionario autorizado E. Dávila Muro Nº de teléfono +34 91 349 55 45

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/000217

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4433196 A	21.02.1984	US 4468476 A	28.08.1984
EP 0520975 A	30.12.1992	MX 9203445 A	01.12.1992
		CA 2072487 A	29.12.1992
		CN 1068100 A	20.01.1993
		CN 1034658 C	23.04.1997
		BR 9202474 A	09.02.1993
		US 5185485 A	09.02.1993
		JP 5271115 A	19.10.1993
		JP 2642281 B	20.08.1997
		ES 2053422 T	01.08.1994
		KR 950012994 B	24.10.1995
		AT 144761 T	15.11.1996
		DE 69214884 D	05.12.1996
		DE 69214884 T	12.06.1997
US4691068A A	01.09.1987	NINGUNO	----------
US 6069285 A	30.05.2000	CA 2310216 A	09.12.2000
		TW 574200 B	01.02.2004
US6169219B B	02.01.2001	NINGUNO	----------

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2006/000217

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 2/66 (2006.01)
C07C 15/107 (2006.01)
C07C 7/05 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01)
C11D 3/18 (2006.01)