

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 532**

51 Int. Cl.:

C10G 65/04 (2006.01)

C10G 69/12 (2006.01)

C10G 67/02 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04712577 .8**

96 Fecha de presentación: **19.02.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1597339**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.11.2005**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de compuestos detergentes**

30 Prioridad:

20.02.2003 EP 03251039

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

11.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

11.12.2012

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:

**DIRKZWAGER, HENDRIK;
GEIJSEL, JOANNES, IGNATIUS;
VAN HARDEVELD, ROBERT, MARTIJN;
HOEK, AREND y
LEDNOR, PETER, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 392 532 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

Un procedimiento para la preparación de compuestos detergentes

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de detergentes con una cantidad relativamente baja de isoparafinas, que comprende separar una corriente de producto hidrocarbonado, teniendo la corriente de producto hidrocarbonado un intervalo de ebullición de partida que comienza con una temperatura por debajo del intervalo de ebullición de los hidrocarburos detergentes hasta una temperatura por encima del intervalo de ebullición de los hidrocarburos detergentes, de un procedimiento de Fischer-Tropsch utilizando un catalizador a base de cobalto y a la producción de hidrocarburos normalmente líquidos y normalmente sólidos en una fracción ligera que hierve por debajo de una fracción intermedia que comprende hidrocarburos detergentes, una fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes y una fracción pesada que hierve por encima de la fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes, seguido por la conversión de los hidrocarburos detergentes presentes en la fracción de punto ebullición intermedio en detergentes.

15 El documento WO02/100806 A1 describe un procedimiento para la preparación de una composición de alcohol altamente lineal que comprende las etapas de: (a) hacer reaccionar el monóxido de carbono reactivo con hidrógeno en las condiciones de reacción de Fischer-Tropsch en presencia de un catalizador Fischer-Tropsch que comprende cobalto, (b) separar del producto de la etapa (a) al menos una fracción de hidrocarburos que comprende entre 10 y 20 50% en peso de olefinas que contienen 6 o más átomos de carbono, (c) poner en contacto una o más de las fracciones de hidrocarburos obtenidas en la etapa (b) con monóxido de carbono e hidrógeno en condiciones de hidroformilación en presencia de un catalizador de hidroformilación basado en una fuente de cobalto y una o más fosfinas alquilo y (d) recuperar la composición de alcohol. Los oxo-alcoholes obtenidos de acuerdo con el procedimiento del documento WO02/100806 A1 pueden ser útiles como detergentes.

25 El procedimiento de Fischer-Tropsch es bien conocido en la técnica. El gas de síntesis, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, se convierte sobre un catalizador que comprende normalmente un metal del Grupo VIII o un compuesto metálico a temperatura elevada y habitualmente a presión elevada en hidrocarburos principalmente parafínicos y/u olefínicos y agua. Dependiendo de las condiciones de reacción (temperatura, presión, catalizador, relación H_2/CO , GHSV), las propiedades del producto (por ejemplo, la selectividad C_5^+ , el contenido en olefinas, el contenido de compuestos oxigenados, etc.) puede variar. En el momento actual existe un claro interés por el uso de un catalizador basado en cobalto a una temperatura entre 180 y 270°C para obtener principalmente parafinas muy pesadas que comprenden una cantidad principal de hidrocarburos normalmente sólidos. En tales procedimientos de Fischer-Tropsch se producen cantidades sustanciales de hidrocarburos detergentes, es decir, compuestos que 35 tienen adecuadamente desde 9 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 17 átomos de carbono.

La preparación de detergentes, especialmente detergentes biodegradables, a partir de olefinas lineales preparadas en un procedimiento de Fischer-Tropsch se ha descrito en la literatura. Por ejemplo, en ACS Symp. Series No. 238, 18-33 (191 AEC Nat. Meeting Div. Pet. Chem. Symp. Nueva York, 13-18 abril 1986) se ha descrito que fracciones C_9-C_{15} de procedimientos de Fischer-Tropsch a baja y alta temperatura son materias primas adecuadas en la alquilación de benceno para preparar alquilbencenos, seguida por sulfonación y neutralización para convertir los alquilbencenos en alquilbenceno-sulfonatos. Los productos directos de estos procedimientos de Fischer-Tropsch, utilizando catalizadores a base de hierro, comprenden cantidades bastante grandes de olefinas. Por ejemplo, los procedimientos a temperaturas elevadas dan lugar a un producto que comprende aproximadamente 70% de olefinas (60% de producto de cadena lineal), los procedimientos a temperaturas bajas dan lugar a aproximadamente 25% de olefinas (linealidad 93%). También el documento US 3.674.885 describe el uso de mezclas de parafina-olefina sintetizadas en un procedimiento de Fischer-Tropsch en la alquilación de benceno. Las parafinas son separadas de la mezcla de alquilación y se reciclan a una unidad de cloración en la que se combina la mezcla de efluente parafina-cloroparafina con la mezcla olefina-parafina de Fischer-Tropsch fresca y las materias primas combinadas se utilizan para alquilar el benceno. Los detergentes también pueden prepararse directamente a partir de parafinas como se describe en el documento WO 99/59942.

50 Existe una clara demanda comercial de hidrocarburos lineales para la preparación de detergentes. En general, cuanto más lineal es el producto, mayor es la demanda. Véase, por ejemplo el documento US 6.392.109, columna 1, líneas 12 y 13 y líneas 28 a 31, que indica claramente que los hidrocarburos detergentes lineales se prefieren a los hidrocarburos detergentes ramificados. Por lo tanto, existe una clara necesidad de hidrocarburos detergentes con una cantidad (muy) baja de hidrocarburos ramificados. Ahora se ha descubierto que cuando se lleva a cabo una reacción de Fischer-Tropsch utilizando un catalizador a base de cobalto, la cantidad de hidrocarburos ramificados disminuye a presiones más altas. Por lo tanto, cuando se utiliza la misma temperatura de reacción, a presiones más altas se produce menos ramificación y a menor presión se produce más ramificación.

60 La presente invención se refiere por tanto a un procedimiento para la preparación de detergentes que comprenden una cantidad relativamente baja de isoparafinas, en el cual los hidrocarburos detergentes del procedimiento que están presentes en una fracción intermedia de ebullición, fracción que se ha obtenido por separación de la corriente de los productos hidrocarbonados de un procedimiento de Fischer-Tropsch usando un catalizador basado en cobalto y produciendo hidrocarburos normalmente líquidos y normalmente sólidos en una

- fracción ligera que hierve por debajo de una fracción intermedia que comprende hidrocarburos detergentes, una fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes y una fracción pesada que hierve por encima de la fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes, llevándose a cabo el procedimiento de Fischer-Tropsch a una presión superior a 35 bares absolutos y una temperatura de 200-250°C, se convierten en detergentes, en el que en la conversión catalítica del procedimiento de Fischer-Tropsch se usa una relación H₂/CO baja de al menos 0,6 a menos de 1,7 y en el que la corriente de productos hidrocarbonados del procedimiento de Fischer-Tropsch comprende una cantidad de isoparafinas que es menor del 10% en peso basado en la cantidad total de hidrocarburos C₁₀ a C₁₈ y en el que la cantidad relativamente baja de isoparafinas es una cantidad de isoparafinas que está reducida en comparación con la cantidad de isoparafinas producidas a presiones inferiores a 25 bares absolutos y en el que los hidrocarburos detergentes son hidrocarburos C₁₀ a C₁₈, procedimiento en el que además la corriente de producto hidrocarbonado del procedimiento de Fischer-Tropsch se hidrogena antes de la destilación o la fracción intermedia obtenida después de la destilación se hidrogena antes de la conversión en detergentes.
- El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo a cualquier presión adecuada por encima de 35 bares absolutos, preferiblemente por encima de 45 bares absolutos, más preferiblemente por encima de 55 bares absolutos. Cuanto mayor sea la presión, menor es la cantidad de hidrocarburos detergentes ramificados. Un límite superior práctico para el procedimiento de Fischer-Tropsch es 200 bares absolutos, preferiblemente el procedimiento se lleva a cabo a una presión inferior a 120 bares absolutos, más preferiblemente por debajo de 100 bares absolutos. El procedimiento de Fischer-Tropsch es un procedimiento a baja temperatura llevado a cabo a una temperatura entre 200 y 250°C. A mayor temperatura, la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos es mayor, sin embargo, el grado de ramificación (o la formación de isoparafinas) es también mayor. Las temperaturas indicadas anteriormente, en combinación con una presión superior a 35 bares absolutos, dan lugar a una conversión del gas de síntesis satisfactoria, estando la ramificación todavía a un nivel aceptable (bajo). La cantidad de isoparafinas es menor de 10% en peso, preferiblemente menos de 7% en peso, más preferiblemente menos de 4% en peso basado en la cantidad total de hidrocarburos C₁₀-C₁₈. La cantidad relativamente baja de isoparafinas está relacionada con una disminución de la cantidad de las isoparafinas producidas a presiones superiores a 25 bares absolutos, en comparación con presiones más bajas. Adecuadamente, esto significa al menos 5% en moles menos de isoparafina cuando se compara con una presión de 20 bares absolutos.
- En el procedimiento de Fischer-Tropsch una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono se convierte catalíticamente en hidrocarburos y agua. Los catalizadores de Fischer-Tropsch son conocidos en la técnica. Los catalizadores para su uso en este procedimiento comprenden frecuentemente, como el componente catalíticamente activo, un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Metales catalíticamente activos particulares incluyen rutenio, hierro, cobalto y níquel. El cobalto es el metal catalíticamente activo en el procedimiento de la presente invención. Las materias primas hidrocarbonadas preferidas son gas natural o gas asociado. Estas materias primas por lo general dan lugar a gas de síntesis que tiene una relación H₂/CO de aproximadamente 2.
- El metal catalíticamente activo está preferiblemente soportado sobre un soporte poroso. El soporte poroso puede ser seleccionado de cualquiera de los óxidos metálicos refractarios adecuados o silicatos o combinaciones de los mismos conocidos en la técnica. Los ejemplos particulares de soportes porosos preferidos incluyen sílice, alúmina, titanía, zirconia, ceria, galia y mezclas de los mismos, especialmente sílice, alúmina y titanía.
- La cantidad de metal catalíticamente activo sobre el soporte está preferiblemente en el intervalo de 3 a 300 partes en peso por 100 partes en peso de material soporte, más preferiblemente 10 a 80 partes en peso, especialmente 20 a 60 partes en peso.
- Si se desea, el catalizador también puede comprender uno o más metales u óxidos metálicos como promotores. Promotores de óxido de metal adecuados se pueden seleccionar de los Grupos IIA, IIIB, IVB, VB y VIB de la Tabla Periódica de los Elementos o de los actínidos y lantánidos. En particular, los óxidos de magnesio, calcio, estroncio, bario, escandio, itrio, lantano, cerio, titanio, zirconio, hafnio, torio, uranio, vanadio, cromo y manganeso son promotores muy adecuados. Los promotores de óxido de metal especialmente preferidos para el catalizador usado para preparar las ceras para su uso en la presente invención son óxido de manganeso y de circonio. Promotores metálicos adecuados se pueden seleccionar entre los Grupos VIIB o VIII de la Tabla Periódica. El renio y los metales nobles del Grupo VIII son particularmente adecuados, siendo el platino y el paladio especialmente preferidos. La cantidad de promotor presente en el catalizador está adecuadamente en el intervalo de 0,01 a 100 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 40, más preferiblemente de 1 a 20 partes en peso, por 100 partes en peso de soporte. Los promotores más preferidos se seleccionan de vanadio, manganeso, renio, circonio y platino.
- El metal catalíticamente activo y el promotor, si está presente, pueden depositarse sobre el material de soporte mediante cualquier tratamiento adecuado, tal como impregnación, amasado y extrusión. Después de la deposición del metal y, en su caso, el promotor sobre el material soporte, el soporte cargado se somete típicamente a calcinación. El efecto del tratamiento de calcinación es eliminar el agua de cristalización para descomponer los productos de descomposición volátiles y para convertir los compuestos orgánicos e inorgánicos en sus respectivos óxidos. Después de la calcinación, el catalizador resultante puede ser activado por el contacto del catalizador con hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno, típicamente a temperaturas de aproximadamente 200-350°C. Otros

procedimientos para la preparación de catalizadores de Fischer-Tropsch comprenden amasado/mezcla, seguido a menudo por extrusión, secado/calcinación y activación.

5 El procedimiento de conversión catalítica se puede realizar en condiciones convencionales de síntesis conocidas en la técnica. Típicamente, la conversión catalítica se puede efectuar a una temperatura y presión como se describe anteriormente. En el procedimiento de conversión catalítica se forman especialmente más de 75% en peso de C_5^+ , preferiblemente más de 85% en peso de hidrocarburos C_5^+ . Dependiendo del catalizador y las condiciones de conversión, la cantidad de cera pesada (C_{20}^+) puede ser de hasta 60% en peso, a veces hasta 70% en peso y a veces incluso hasta 85% en peso. Preferiblemente se utiliza un catalizador de cobalto, se utiliza una relación H_2/CO baja (por debajo de 1,7) y se utiliza una temperatura baja (200-250°C) en combinación con una presión elevada. Para evitar cualquier formación de coque, se utiliza una relación H_2/CO de al menos 0,6. Se prefiere especialmente llevar a cabo la reacción de Fischer-Tropsch en condiciones tales que el valor ASF-alfa (factor de crecimiento de la cadena de Anderson-Schulz-Flory) para los productos obtenidos que tienen al menos 20 átomos de carbono, sea al menos 0,925, preferiblemente al menos 0,935, más preferiblemente al menos 0,945, incluso más preferiblemente al menos 0,955.

Un catalizador más adecuado para este propósito es un catalizador de Fischer-Tropsch que contiene cobalto. Tales catalizadores se describen en la literatura, véase por ejemplo, AU 698392y WO 99/34917.

20 El procedimiento de Fischer-Tropsch puede ser un procedimiento en suspensión FT, un procedimiento de lecho en ebullición o un procedimiento de FT de lecho fijo, especialmente un lecho fijo multitubular. La corriente de producto del procedimiento de Fischer-Tropsch se separa generalmente en una corriente de agua, una corriente gaseosa que comprende gas de síntesis sin convertir, dióxido de carbono, gases inertes y compuestos C_1 a C_3 , opcionalmente, compuestos C_4 . El producto hidrocarbonado total de Fischer-Tropsch comprende adecuadamente una fracción C_3 a C_{200} , preferiblemente C_4 a C_{150} . La separación en la una o más fracciones ligeras, la fracción intermedia que comprende los hidrocarburos detergentes y la fracción pesada se realiza adecuadamente por destilación. Se pueden usar los equipos disponibles comercialmente. La destilación puede llevarse a cabo a presión atmosférica, pero también se puede utilizar presión reducida. Preferiblemente se utiliza presión atmosférica para eliminar la fracción o fracciones ligeras y se utiliza la destilación al vacío para eliminar la fracción pesada.

30 Los hidrocarburos detergentes que se preparan de acuerdo con el procedimiento de la invención, son convenientemente hidrocarburos C_{10} a C_{18} , preferiblemente hidrocarburos C_{10} a C_{17} , más preferiblemente hidrocarburos C_{10} a C_{13} o más preferiblemente hidrocarburos C_{14} a C_{17} . El uso de hidrocarburos C_{10} a C_{17} , especialmente los hidrocarburos C_{10} a C_{12} o C_{14} a C_{17} , dan lugar a los detergentes más adecuados.

35 La fracción de ebullición intermedia en el procedimiento de la presente invención comprende adecuadamente al menos 80% en peso de la fracción total de hidrocarburos detergentes, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, aún más preferiblemente al menos 98% en peso. Los hidrocarburos detergentes consisten principalmente (es decir, al menos 95% en peso) en parafinas (por lo general entre 60 y 95% en peso), olefinas (por lo general entre 35 y 5% en peso) y compuestos oxigenados (alcoholes, principalmente por lo general entre 0,1 y 5% en peso). El esqueleto carbonado de las parafinas, olefinas y alcoholes es idéntico y generalmente contiene entre 2 y 20% en peso, más habitualmente entre 4 y 14% en peso, de cadenas de carbono ramificadas. Los grupos metilo, formando generalmente al menos 80% de las ramas, generalmente al menos 90%, son la principal forma de ramas presentes.

45 Adecuadamente, la fracción ligera tiene un intervalo de ebullición por debajo de 150°C, preferiblemente por debajo de 160°C, más preferiblemente por debajo de 170°C. Se observa que una o más de una de las fracciones de ebullición ligeras se puede separar de la corriente hidrocarbonada de Fischer-Tropsch. Todas estas fracciones hierven adecuadamente por debajo de las temperaturas anteriormente mencionadas. La fracción ligera también puede hervir a temperaturas superiores a las mencionadas anteriormente, pero esto se traducirá en una pérdida de hidrocarburos detergentes.

50 Adecuadamente, la fracción pesada tiene un intervalo de ebullición de partida que comienza con una temperatura por encima de 315°C, preferiblemente por encima de 305°C. Se observa que una o más de una fracción pesada se puede separar de la corriente hidrocarbonada Fischer-Tropsch, hirviendo adecuadamente todas por encima de la temperatura mencionada anteriormente. La fracción pesada puede hervir a una temperatura inferior a las mencionadas anteriormente, pero esto se traducirá en la pérdida de hidrocarburos detergentes. En otra realización de la invención, la fracción pesada tiene un intervalo de ebullición por encima de 250°C, preferiblemente por encima de 240°C. De esta manera, se producen principalmente hidrocarburos C_{10} - C_{13} .

60 La fracción intermedia tiene adecuadamente un intervalo de ebullición de 170°C a 315°C, preferiblemente entre 170°C y 240°C (que comprende principalmente hidrocarburos detergentes C_{10} - C_{13}) o preferiblemente entre 250°C y 315°C (que comprende principalmente hidrocarburos detergentes C_{14} - C_{17}).

65 Muy adecuadamente, la fracción intermedia comprende al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 96% en peso basado en el peso total de la fracción de hidrocarburos

detergentes en el intervalo de hidrocarburos C₁₀ a C₁₈, preferiblemente hidrocarburos C₁₀ a C₁₇, más preferiblemente hidrocarburos C₁₀ a C₁₃ o más preferiblemente hidrocarburos C₁₄ a C₁₇.

5 La fracción pesada que hierve por encima de la fracción intermedia que comprende los hidrocarburos detergentes se somete preferiblemente a un procedimiento de hidrocrqueo para convertir los hidrocarburos presentes en la fracción que hierve por encima del punto de ebullición de los destilados medios en hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición de los destilados medios. Durante la etapa de hidrocrqueo también se produce hidroisomerización. En la etapa de hidrocrqueo/hidroisomerización, los combustibles hidrocarburos se preparan a partir del producto hidrocarburo de una o más fracciones pesadas de Fischer-Tropsch por hidrocrqueo e hidroisomerización del producto con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Típicamente, el catalizador comprende como componente catalíticamente activo uno o más metales seleccionados de los Grupos VIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular uno o más metales seleccionados entre molibdeno, tungsteno, cobalto, níquel, rutenio, iridio, osmio, platino y paladio. Preferiblemente, el catalizador comprende uno o más metales seleccionados de níquel, platino y paladio como el componente catalíticamente activo. Se ha observado que los catalizadores que comprenden platino como el componente catalíticamente activo son particularmente adecuados para su uso en la segunda etapa de hidroconversión.

20 Los catalizadores para la etapa de hidrocrqueo típicamente comprenden un óxido de metal refractario como soporte. El material de soporte puede ser amorfo o cristalino. Materiales de soporte adecuados incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, zirconia, titania y mezclas de los mismos. El soporte puede comprender una o más zeolitas, ya sea solas o en combinación con uno o más de los materiales soporte mencionados anteriormente. Los materiales preferidos de soporte para la inclusión en el catalizador para su uso en el procedimiento de esta invención son sílice, alúmina y sílice-alúmina. Un catalizador particularmente preferido comprende platino soportado sobre un soporte de sílice-alúmina amorfa.

25 En la etapa de hidrocrqueo/hidroisomerización de este procedimiento, el producto hidrocarbonado pesado de Fischer-Tropsch de hidrocarburos se pone en contacto con hidrógeno en presencia del catalizador a temperatura y presión elevadas. Típicamente, las temperaturas necesarias para producir los combustibles hidrocarburos se encuentran en el intervalo de 200 a 400°C, preferiblemente de 275 a 375°C. La presión aplicada normalmente varía de 20 a 250 bares, más preferentemente de 40 a 200 bares. El hidrógeno se puede suministrar a una velocidad espacial de gas por hora de 100 a 10000 NI//h, preferiblemente de 500 a 5000 NI//h. La alimentación de hidrocarburos puede realizarse a una velocidad espacial por hora en peso de 0,1 a 5 kg//h, preferiblemente de 0,25 a 2 kg//h. La relación entre hidrógeno e hidrocarburo de entrada puede variar desde 100 hasta 5.000 NI/kg y es, preferiblemente, desde 250 hasta 2500 NI/kg.

35 El grado de hidrocrqueo que ocurre en la etapa de hidrocrqueo/hidroisomerización se puede medir mediante la determinación del grado de conversión de la fracción que hierve por encima de 370°C. Típicamente, la etapa de hidrocrqueo/hidroisomerización se lleva a cabo a una conversión de al menos 40%.

40 El combustible hidrocarburo producido en la etapa de hidrocrqueo comprenderá típicamente hidrocarburos con puntos de ebullición situados en varias de las fracciones de combustible diferentes, por ejemplo fracciones de nafta, queroseno y gasoil. La separación del combustible hidrocarburo en las fracciones apropiadas se puede conseguir convenientemente mediante técnicas de destilación bien conocidos en la técnica.

45 En el procedimiento de la invención cualesquiera corrientes rechazadas obtenidas en los procedimientos de destilación descritos anteriormente pueden utilizarse muy adecuadamente como corrientes de alimentación adicionales en el procedimiento para la preparación de combustibles.

50 En una realización preferida de la invención, la corriente de producto hidrocarbonado del procedimiento de Fischer-Tropsch, más especialmente la fracción intermedia que comprende los hidrocarburos detergentes, se hidrogena antes de la destilación. Cualquier olefina o compuesto oxigenado se elimina de ese modo, lo que tiene como resultado una producción óptima de hidrocarburos detergentes dentro de un intervalo estrecho de distribución de carbono. Además, tales fracciones hidrogenadas son más estables y menos corrosivas, haciendo que el transporte y/o el almacenamiento más fácil.

55 En otra realización de la invención, la fracción intermedia obtenida después de la destilación, se hidrogena antes de la conversión en detergentes. Tales fracciones hidrogenadas son más estables y menos corrosivas, haciendo que el transporte y/o almacenamiento sea más fácil. La hidrogenación después de la destilación evita la necesidad de hidrogenar una gran cantidad de producto Fischer-Tropsch.

60 La etapa de hidrogenación utiliza convenientemente un catalizador que comprende molibdeno, tungsteno, cobalto, níquel, rutenio, iridio, osmio, platino o paladio como metal catalíticamente activo, preferiblemente uno o más de níquel y/o molibdeno, cobalto y/o de tungsteno, platino y paladio. La etapa de hidrogenación se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura entre 150 y 325°C, preferiblemente entre 200 y 275°C, una presión de entre 5 y 120 bar, preferiblemente entre 20 y 70 bar. El hidrógeno se puede suministrar a la etapa de hidroconversión a una velocidad espacial por hora de gas en el intervalo de 100 a 10000 NI//h, más preferiblemente de 250 a 5000 NI//h. El producto

hidrocarburo a tratar se suministra típicamente a la etapa de hidroconversión a una velocidad espacial por hora en peso en el intervalo de 0,1 a 5 kg/l/h, más preferiblemente de 0,25 a 2,5 kg/l/h. La relación entre hidrógeno y producto hidrocarburo puede variar desde 100 hasta 5000 NI/kg y es preferiblemente de 250 a 3000 NI/kg.

5 Los catalizadores para su uso en la etapa de hidrogenación típicamente comprenden un óxido de metal refractario o silicato como soporte. Materiales de soporte adecuados incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, zirconia, titania y mezclas de los mismos. Los materiales preferidos de soporte para la inclusión en el catalizador para su uso en el procedimiento de esta invención son sílice, alúmina y sílice-alúmina.

10 El catalizador puede comprender el componente catalíticamente activo en una cantidad de 0,05 a 80 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 70 partes en peso, por 100 partes en peso de material vehículo. La cantidad de metal catalíticamente activo presente en el catalizador variará de acuerdo con el metal específico en cuestión. Un catalizador particularmente adecuado para su uso en la primera etapa de hidroconversión comprende níquel en una cantidad en el intervalo de 5 a 70 partes en peso por 100 partes en peso del material de soporte. Un segundo catalizador particularmente adecuado comprende platino en una cantidad en el intervalo de 0,05 a 2,0 partes en peso por 100 partes en peso del material de soporte.

15 Los catalizadores adecuados para uso en la etapa de hidrogenación del procedimiento de esta invención están disponibles comercialmente, o se pueden preparar por métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo, los métodos discutidos anteriormente con referencia a la preparación del catalizador de síntesis de hidrocarburos.

20 La etapa de hidrogenación se lleva a cabo en condiciones tales que sustancialmente no se produce isomerización ni hidrocrackeo de la materia prima. Las condiciones precisas de operación requeridas para lograr el grado deseado de hidrogenación sin que ocurra hidrocrackeo o hidroisomerización sustanciales variarán de acuerdo con la composición del producto hidrocarburo que se introduce en la etapa de hidroconversión y el catalizador particular que se emplea. Como una medida de la severidad de las condiciones que prevalecen en la etapa de hidroconversión y, por lo tanto, el grado de hidrocrackeo e isomerización que ocurre, se puede determinar el grado de conversión de hidrocarburo introducido. A este respecto, la conversión, en porcentaje, se define como el porcentaje en peso de la fracción introducida que hierve por encima de 220°C, que se convierte durante la hidroconversión en una fracción que hierve a una temperatura inferior a 220°C. La conversión de la fase de hidroconversión es inferior a 20%, preferiblemente inferior a 10%, más preferiblemente inferior a 5%. En el caso de que se produzca una hidroisomerización y/o hidrocrackeo excesivos, una disminución de la temperatura o el uso de un catalizador con una función catalizador menos ácida resolvería generalmente el problema.

25 Los hidrocarburos detergentes, es decir, las moléculas, especialmente parafinas y/u olefinas, que tienen el número adecuado de átomos de carbono, se convierten en detergentes de acuerdo con métodos conocidos en la técnica. Un método muy adecuado es la alquilación de compuestos aromáticos con olefinas, seguida de sulfonación y neutralización. Las olefinas pueden ser obtenidas después de la deshidrogenación de parafinas. Preferiblemente, las parafinas obtenidas directamente en el procedimiento de Fischer-Tropsch u obtenidas después de la hidrogenación directa del producto Fischer-Tropsch, se deshidrogenan catalíticamente al menos parcialmente en mono-olefinas antes de la conversión en detergentes.

30 Los hidrocarburos detergentes deseados se deshidrogenan a continuación adecuadamente. Esto puede hacerse usando procedimientos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el procedimiento UOP PACOL opcionalmente complementado por el procedimiento UOP DEFINE (para convertir los dienos en las mono-olefinas que se utilizarán como materia prima).

35 En general, la deshidrogenación de los hidrocarburos detergentes en el presente procedimiento puede realizarse usando cualquiera de los sistemas catalizadores conocidos de deshidrogenación o "catalizadores de deshidrogenación convencionales" incluyendo los descritos en "Detergent Manufacture Including Zeolite Builders and Other New Materials" ed. Sittig, Noyes Data Corp., New Jersey, 1979 y otros sistemas de catalizadores de deshidrogenación, por ejemplo los comercialmente disponibles en UOP Corp. La deshidrogenación puede realizarse en presencia de gas hidrógeno y comúnmente estará presente un catalizador de metal precioso, aunque en otra alternativa se pueden usar sistemas de deshidrogenación libres de metales preciosos que no son de hidrógeno, tales como un sistema de zeolita/aire sin que haya presentes metales preciosos.

40 Como es bien conocido, la deshidrogenación puede ser completa o parcial, más típicamente parcial. Por lo general, se forman entre 5 y 50% en peso de olefinas, adecuadamente entre 5 y 20% en peso. Cuando es parcial, en esta etapa se forma una mezcla de olefinas y parafinas sin reaccionar. Tal mezcla es una materia prima adecuada para, por ejemplo, una etapa de alquilación de benceno. Después del procesamiento en la etapa de alquilación, las parafinas no convertidas se pueden recircular al inicio del procedimiento de deshidrogenación.

45 Adecuadamente, el procedimiento de deshidrogenación utiliza un catalizador que contiene molibdeno, tungsteno, cobalto, níquel, rutenio, iridio, osmio, platino o paladio como metal catalíticamente activo, preferiblemente uno o más de níquel y/o molibdeno, cobalto y/o tungsteno, platino y paladio, más preferiblemente platino.

La etapa de deshidrogenación se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura entre 300 y 600°C, preferiblemente entre 400 y 500°C, una presión entre 0,1 y 20 bar, preferiblemente entre 1 y 4 bar.

5 Después de la deshidrogenación, el hidrocarburo detergente se convierte en un detergente de acuerdo con procedimientos bien conocidos en la técnica. Adecuadamente, la reacción se selecciona de las siguientes reacciones:

- alquilación con benceno o tolueno, opcionalmente seguido de sulfonación y neutralización;
- 10 – alquilación con fenol seguido por al menos uno de, alcoxilación, sulfonación y neutralización, sulfatación y neutralización o alcoxilación combinado con la oxidación;
- hidroformilación seguido opcionalmente por al menos uno de alcoxilación, glicosilación, sulfatación, fosfatación o combinaciones de los mismos
- sulfonación;
- epoxidación;
- 15 – Hidrobromación seguida de aminación y la oxidación a óxido de amina; y
- fosfonación.

Una opción particularmente preferida es la alquilación de compuestos monoaromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno y mezclas de los mismos, seguida por sulfonación. El procedimiento de alquilación puede utilizar cloruro de aluminio, HF, zeolitas fluoradas, mordenita de calcio no ácida y similares como catalizador. Por ejemplo, las condiciones de procedimiento adecuadas para la alquilación de AlCl_3 se ilustran mediante una reacción de 5% en moles de AlCl_3 en relación con el hidrocarburo detergente a 100-300°C durante 0,5-1,0 horas en un lote o un reactor continuo. Otro catalizador de alquilación adecuado se puede seleccionar de catalizadores de alquilación ácidos moderadamente selectivos de la forma, preferiblemente zeolíticos. La zeolita en estos catalizadores para la etapa de alquilación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en mordenita, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-20, ofretita, gmelinita y beta zeolita en forma al menos parcialmente ácida. Más preferiblemente, la zeolita en la etapa de alquilación está sustancialmente en forma ácida y está contenida en un pellet de catalizador que comprende un aglutinante convencional y que además dicho catalizador de pellets comprende al menos aproximadamente 1%, más preferiblemente al menos 5%, más típicamente de 50% a aproximadamente 90%, de dicha zeolita. Un procedimiento comercialmente disponible es el procedimiento DETAL.

Más generalmente, el catalizador de alquilación adecuado es típicamente al menos parcialmente cristalino, más preferiblemente sustancialmente cristalino no incluyendo aglutinantes u otros materiales utilizados para formar pellets, agregados o compuestos catalizadores. Además, el catalizador es típicamente al menos parcialmente ácido. La mordenita en su forma H es un catalizador adecuado.

En una realización preferida, los detergentes hidrocarburos se convierten en alcoholes altamente lineales de acuerdo con el procedimiento como se describe en el documento PCT/EP02/06373.

40 Además de los procedimientos descritos anteriormente para la preparación de detergentes, también se pueden utilizar otros procedimientos bien conocidos. Por ejemplo, los hidrocarburos detergentes, especialmente un intervalo preferido de hidrocarburos detergentes C_{14} - C_{17} se pueden convertir en detergentes por cloración o sulfonación de la corriente de C_{14} - C_{17} hidrogenados. También se puede usar la preparación de detergentes directamente a partir de parafinas como se describe en el documento WO 99/59942.

45 En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de hidrocarburos detergentes que contienen una cantidad relativamente baja de isoparafinas que comprende separar una corriente de producto hidrocarbonado que comprende hidrocarburos detergentes e hidrocarburos que hierven por encima y por debajo del intervalo de ebullición de los hidrocarburos detergentes antes mencionados de un procedimiento de Fischer-Tropsch utilizando un catalizador a base de cobalto y producir hidrocarburos normalmente líquidos y normalmente sólidos en una fracción ligera que hierve por debajo de una fracción que comprende hidrocarburos detergentes, una fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes y una fracción pesada que hierve por encima de la fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes, llevándose a cabo el procedimiento de Fischer-Tropsch a una presión superior a 35 bares absolutos y a una temperatura de 200-250°C, en el que en la conversión catalítica del procedimiento de Fischer-Tropsch se usa una relación H_2/CO baja de al menos 0,6 a menos de 1,7 y en el que la corriente de productos hidrocarbonados del procedimiento de Fischer-Tropsch comprende una cantidad de isoparafinas que es menor del 10% en peso basado en la cantidad total de hidrocarburos C_{10} a C_{18} y en el que la cantidad relativamente baja de isoparafinas es una cantidad de isoparafinas que está reducida en comparación con la cantidad de isoparafinas producidas a presiones inferiores a 25 bares absolutos y en el que los hidrocarburos detergentes son hidrocarburos C_{10} a C_{18} , procedimiento en el que además la corriente de producto hidrocarbonado del procedimiento de Fischer-Tropsch se hidrogena antes de la destilación o la fracción intermedia obtenida después de la destilación se hidrogena antes de la conversión en detergentes. En una realización preferida, el procedimiento de Fischer-Tropsch se lleva a cabo por encima de 45 bares absolutos, preferiblemente por encima de 55 bares absolutos. Especialmente los hidrocarburos detergentes son hidrocarburos C_{10} a C_{17} , preferiblemente hidrocarburos C_{10} a C_{14} . Además, la fracción de ebullición intermedia

comprende al menos 80% en peso de la fracción total de hidrocarburos detergentes, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, aún más preferiblemente al menos 98% en peso. Las preferencias para esta realización son las mismas que para el procedimiento como se describe en la reivindicación principal.

5 En esta memoria descriptiva el término "principalmente" significa al menos 80% en peso, a menos que se especifique lo contrario. Cuando una cantidad de un producto o la mezcla se indica como "% en peso", el porcentaje se basa en la corriente de producto total en la que el producto está presente, a menos que se especifique lo contrario. Por "producto hidrocarburo normalmente líquido" se entiende cualquier producto que se encuentra a STP (1 bar, 0°C) de un producto líquido. Para los hidrocarburos saturados esto significa hidrocarburos C₅⁺.

10 Por "producto normalmente sólido" se entiende cualquier producto que sea sólido a STP. Para hidrocarburos saturados normales esto significa C₁₅⁺. El término C_n⁺ se refiere a moléculas que comprenden n átomos de carbono o más. El término C_n⁻ se refiere a moléculas que comprenden n átomos de carbono o menos. El término "destilados medios", como se usa en este documento, es una referencia a mezclas de hidrocarburos de los cuales el intervalo de punto de ebullición corresponde sustancialmente al de las fracciones de queroseno y gasóleo obtenidas en la destilación atmosférica convencional de aceite mineral crudo.

15 Ejemplo

20 Un catalizador de Fischer-Tropsch que contiene cobalto (12 partes en peso de Co en 100 partes en peso de titania, promotor Mn) fue ensayado en varias condiciones en el mismo reactor. Los resultados obtenidos fueron los siguientes.

Presión	60 bares abs	40 bares abs	30 bares abs	20 bares abs
Temperatura	213°C	215°C	214°C	215°C
cSTY	150	150	100	100
i-C ₁₂ (% en peso)	2,7	5,1	8,9	>10
STY (rendimiento espacio-tiempo), en kg/m ³ /h-iC ₁₂ ,% en peso basado en el producto C ₁₂ total.				

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de detergentes que comprenden una cantidad relativamente baja de isoparafinas, en el cual los hidrocarburos detergentes que están presentes en una fracción intermedia de ebullición, fracción que se ha obtenido por separación de la corriente de los productos hidrocarbonados de un procedimiento de Fischer-Tropsch usando un catalizador basado en cobalto y produciendo hidrocarburos normalmente líquidos y normalmente sólidos en una fracción ligera que hierve por debajo de una fracción intermedia que comprende hidrocarburos detergentes, una fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes y una fracción pesada que hierve por encima de la fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes, llevándose a cabo el procedimiento de Fischer-Tropsch a una presión superior a 35 bares absolutos y una temperatura de 200-250°C, se convierten en detergentes, en el que en la conversión catalítica del procedimiento de Fischer-Tropsch se usa una relación H₂/CO baja de al menos 0,6 a menos de 1,7 y en el que la corriente de productos hidrocarbonados del procedimiento de Fischer-Tropsch comprende una cantidad de isoparafinas que es menor del 10% en peso basado en la cantidad total de hidrocarburos C₁₀ a C₁₈ y en el que la cantidad relativamente baja de isoparafinas es una cantidad de isoparafinas que está reducida en comparación con la cantidad de isoparafinas producidas a presiones inferiores a 25 bares absolutos y en el que los hidrocarburos detergentes son hidrocarburos C₁₀ a C₁₈, procedimiento en el que además la corriente de producto hidrocarbonado del procedimiento de Fischer-Tropsch se hidrogena antes de la destilación o la fracción intermedia obtenida después de la destilación se hidrogena antes de la conversión en detergentes.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento de Fischer-Tropsch se lleva a cabo a una presión por encima de 45 bares absolutos, preferiblemente por encima de 55 bares absolutos.
3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que los hidrocarburos detergentes son hidrocarburos C₁₀ a C₁₃ o hidrocarburos C₁₄ a C₁₇.
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fracción de ebullición intermedia comprende al menos 80% en peso de la fracción total de hidrocarburos detergentes, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, aún más preferiblemente al menos 98% en peso.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la fracción ligera tiene un intervalo de ebullición por debajo de 150°C, preferiblemente por debajo de 160°C, más preferiblemente por debajo de 170°C y/o en el que la fracción pesada tiene un intervalo de ebullición por encima de 315°C, preferiblemente por encima de 305°C, preferiblemente en el que la fracción pesada tiene un intervalo de ebullición por encima de 250°C, preferiblemente por encima de 240°C.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la fracción intermedia tiene un intervalo de ebullición de 170°C a 315°C, preferiblemente entre 170°C y 240°C o preferiblemente entre 250°C y 315°C.
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la fracción pesada se somete a un procedimiento de hidrocrqueo para convertir los hidrocarburos presentes en la fracción que hierve por encima del punto de ebullición de los destilados medios en hidrocarburos que hierven en el intervalo de ebullición de los destilados medios.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el procedimiento de Fischer-Tropsch es un procedimiento a baja temperatura, llevado a cabo preferiblemente a una temperatura entre 180 y 270°C, más preferiblemente entre 200 y 250°C.
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa de hidrogenación utiliza un catalizador que comprende molibdeno, tungsteno, cobalto, níquel, rutenio, iridio, osmio, platino o paladio como metal catalíticamente activo, preferiblemente uno o más de níquel y/o molibdeno, cobalto y/o tungsteno, platino y paladio, y en el que la etapa de hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 150 y 325°C, más preferiblemente entre 200 y 275°C y una presión entre 5 y 120 bar, más preferiblemente entre 20 y 70 bar.
10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la fracción intermedia hidrogenada que comprende hidrocarburos detergentes se deshidrogena catalíticamente al menos parcialmente en mono-olefinas antes de la conversión en detergentes.
11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la conversión de los hidrocarburos detergentes, opcionalmente después de la deshidrogenación, en detergentes comprende al menos una etapa seleccionada de:
- Alquilación con benceno o tolueno, opcionalmente seguida de sulfonación y neutralización;
 - Alquilación de compuestos monoaromáticos seguida de sulfonación;

- Alquilación con fenol seguida por al menos de una de alcoxilación, sulfonación y neutralización sulfatación y neutralización o alcoxilación combinado con la oxidación;
 - Hidroformilación seguida opcionalmente por al menos una de alcoxilación, glicosilación, sulfatación, fosfatación o combinaciones de las mismas;
- 5
- Sulfonación;
 - Epoxidación;
 - Hidrobromación seguida de aminación y la oxidación a óxido de amina; y
 - Fosfonación.
- 10
12. Un procedimiento para la preparación de hidrocarburos detergentes que contienen una cantidad relativamente baja de isoparafinas que comprende separar una corriente de producto hidrocarbonado que comprende hidrocarburos detergentes e hidrocarburos que hierven por encima y por debajo del intervalo de ebullición de los hidrocarburos detergentes antes mencionados de un procedimiento de Fischer-Tropsch utilizando un catalizador a base de cobalto y producir hidrocarburos normalmente líquidos y normalmente sólidos en una fracción ligera que
- 15
- hierva por debajo de una fracción que comprende hidrocarburos detergentes, una fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes y una fracción pesada que hierva por encima de la fracción de ebullición intermedia que comprende hidrocarburos detergentes, llevándose a cabo el procedimiento de Fischer-Tropsch a una presión superior a 35 bares absolutos y a una temperatura de 200-250°C, en el que en la conversión catalítica del procedimiento de Fischer-Tropsch se usa una relación H₂/CO baja de al menos 0,6 a menos de 1,7 y en el que la
- 20
- corriente de productos hidrocarbonados del procedimiento de Fischer-Tropsch comprende una cantidad de isoparafinas que es menor del 10% en peso basado en la cantidad total de hidrocarburos C₁₀ a C₁₈ y en el que la cantidad relativamente baja de isoparafinas es una cantidad de isoparafinas que está reducida en comparación con la cantidad de isoparafinas producidas a presiones inferiores a 25 bares absolutos y en el que los hidrocarburos detergentes son hidrocarburos C₁₀ a C₁₈, procedimiento en el que además la corriente de producto hidrocarbonado
- 25
- del procedimiento de Fischer-Tropsch se hidrogena antes de la destilación o la fracción intermedia obtenida después de la destilación se hidrogena antes de la conversión en detergentes.