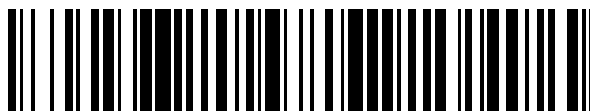


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 048**

51 Int. Cl.:

C10G 19/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2006 PCT/EP2006/010946**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2007 WO07057165**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2006 E 06818548 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 1945738**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de olores en hidrocarburos líquidos**

30 Prioridad:

16.11.2005 EP 05024998

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.12.2018

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**DIERKER, MARKUS y
FALKOWSKI, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 695 048 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la eliminación de olores en hidrocarburos líquidos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de olores indeseados en hidrocarburos líquidos. Los lípidos fácilmente volátiles, denominados "emolientes livianos" son usados en la industria cosmética en una multiplicidad de formulaciones. En particular para los cosméticos decorativos o en formulaciones para el cuidado, se usan grandes cantidades de componentes fácilmente volátiles. Estos componentes pueden ser por ejemplo siliconas cíclicas volátiles (por ejemplo: ciclopentasiloxano o ciclometicona) o hidrocarburos de procesos petroquímicos. Debido a su fabricación, estas últimas sustancias mencionadas son predominante mezclas de hidrocarburos lineales y ramificados. Ejemplos y descripciones de aplicaciones técnicas de tales formulaciones pueden ser consultados en trabajos estándar, como por ejemplo: "Handbook of Cosmetic Science and Technology", A. Barel, M. Paye, H. Maibach, Marcel Dekker Inc. 2001. Todas las materias primas mencionadas tienen que satisfacer los elevados requerimientos de calidad en formulaciones cosméticas. Aparte de ser inobjetables desde el punto de vista toxicológico, a estas materias primas no se les permite contener tampoco cantidades residuales de componentes que reducen la calidad, lo cual conduce por ejemplo a un perjuicio en el olor de la formulación cosmética.

El objetivo de esta invención consistió por ello en encontrar líquidos fácilmente volátiles, que por un lado sean toxicológicamente inobjetables y por otro lado puedan ser usados en formulaciones cosméticas típicas, sin limitaciones técnicas de aplicación. Los hidrocarburos simples lineales y ramificados, que pueden ser obtenidos por ejemplo mediante hidrogenación de olefinas, satisfacen en muchos casos este perfil de requerimientos. Sin embargo, se establece que después de una etapa de destilación, para alcanzar las propiedades deseadas respecto a pureza y volatilidad, estas materias primas exhiben un olor desagradable no aceptable en formulaciones cosméticas.

Los hidrocarburos lineales más puros, que aún son líquidos a temperatura ambiente y habían sido purificados con procedimientos de laboratorio muy sofisticados, como por ejemplo procedimientos de separación cromatográfica, están prácticamente libres de olores. El olor desagradable de los hidrocarburos destilados no se deja eliminar tampoco mediante una etapa de desodorización, que es ejecutada de acuerdo con métodos técnicos conocidos, con gases inertes como vapor de agua o nitrógeno. Los orígenes de este olor desagradable son presumiblemente contaminantes no cuantificables, que surgen durante la fabricación compleja. Los procesos de fabricación para olefinas superiores no ramificadas son usualmente una formación de oligómeros de hidrocarburos pequeños, como por ejemplo la formación de oligómeros de eteno en reacciones de construcción hasta las denominadas olefinas de Ziegler o procedimientos con catalizadores mixtos organometálicos como en el proceso SHOP de la compañía Shell. Las olefinas superiores ramificadas son fabricadas preferiblemente mediante formación de oligómeros o formación de co-oligómeros de olefinas pequeñas, como propeno, iso-buteno y n-buteno, en las que se usan predominantemente catalizadores ácidos como por ejemplo el procedimiento Bayer para iso-buteno o catalizadores organometálicos.

Se encontró ahora sorprendentemente que mediante un procedimiento simple, los hidrocarburos pueden ser liberados de los olores perjudiciales.

Por ello, un primer objetivo del presente documento es un procedimiento para la eliminación de olores en hidrocarburos líquidos, en el que los hidrocarburos líquidos son puestos en contacto y agitados con un líquido acuoso con un valor de pH > 7, en el que es esencial que en caso de que el procedimiento sea ejecutado de manera discontinua, la entrada de potencia mecánica al sistema de los hidrocarburos líquidos y el líquido acuoso esté entre 2 y 200 W/kg, en caso en que el procedimiento sea ejecutado de manera continua, la entrada de energía mecánica en el sistema de los hidrocarburos líquidos y el líquido acuoso sea por lo menos

1 kJ/Kg y máximo 100 kJ/kg. El presente procedimiento es adecuado sólo para hidrocarburos que están presentes en forma líquida, pero preferiblemente para aquellos hidrocarburos que son líquidos ya a temperatura ambiente, por consiguiente 21 °C. El procedimiento puede encontrar aplicación también a temperaturas superiores, por ejemplo cuando se han de purificar hidrocarburos con un punto de fusión más alto.

En lo sucesivo, se entiende por hidrocarburos a alcanos y alquenos y concretamente isómeros tanto lineales como ramificados, pero también hidrocarburos de anillo cerrado y cualquiera de sus mezclas mutuas.

De por sí, ya se conoce que los hidrocarburos se ponen en contacto con lejías alcalinas y así es posible una purificación. En el documento US 1,553,141 se describe un procedimiento en el cual, a partir de aceites naturales o sintéticos, pueden eliminarse impurezas mediante la mezcla con una solución acuosa alcalina. Sin embargo, el documento no da ningún indicio sobre la posibilidad de mejorar así el olor del aceite ni se hacen declaraciones sobre el ingreso de energía. Además, el documento US 1,553,141 no se refiere a ninguna mezcla de hidrocarburos para el uso en agentes cosméticos.

El documento US 1,951,324 describe un procedimiento para la eliminación de olores en hidrocarburos, en el que los hidrocarburos son puestos en contacto con una solución acuosa de óxido de plomo y mediante subsiguiente adición de azufre, el plomo tiene que precipitar como sulfuro.

Sin embargo, es de importancia decisiva en la ejecución del presente procedimiento de acuerdo con la invención, que la fase de aceite o de hidrocarburo se mezcle de manera intensa con la fase alcalina acuosa, es decir se forme una suficiente interfaz entre estas dos fases mutuamente insolubles. Para alcanzar esta interfaz tiene que incorporarse una cantidad suficiente de energía mecánica en el sistema líquido/líquido.

Los procedimientos discontinuos se caracterizan porque ocurre la entrada de energía a la totalidad de la mezcla de reacción, usualmente para ello para procesos discontinuos pueden usarse agitadores especiales de dispersión en recipientes con agitación. El requerimiento de potencia en [W] para un sistema con agitación puede ser calculado por ejemplo de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$P = Ne \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5$$

en la que Ne es el número de Newton dependiente de la geometría del agitador y el número de Reynolds, ρ es la densidad media en [kg/m³] del sistema de sustancias agitado, n es el número de revoluciones del agitador en [1/s] y d es el diámetro del agitador en [m].

Para poder comparar la entrada de energía en procesos operados de manera continua o discontinua, con diferentes sistemas de dispersión, se define una entrada específica de energía Q en [J/kg], que describe la entrada de energía por unidad de masa.

Para procedimientos operados de manera discontinua de acuerdo con la invención, es necesaria una entrada de potencia mecánica de por lo menos 2, en particular por lo menos 5, preferiblemente por lo menos 10 W/kg. Preferiblemente, la entrada de potencia mecánica está en el intervalo de 2 a 200, en particular en el intervalo de 5 a 100 W/kg. Esta entrada específica de potencia Ps puede ser calculada para un procedimiento discontinuo, mediante la entrada de energía por tiempo de agitación:

$$Ps \text{ [W/kg]} = \text{entrada específica de energía Q [J/kg]} / \text{tiempo de agitación [s]}$$

A partir de la fórmula mencionada anteriormente, se tiene como resultado con ello para un sistema de agitación discontinua, como entrada de energía:

$$Q = (P \cdot t) / m$$

En la que t es el tiempo de agitación en [s] y m la masa del sistema de sustancia agitado, en [kg]. Para lograr la entrada específica de potencia de acuerdo con la invención, en procedimientos discontinuos, pueden variarse la entrada de energía así como tiempos de agitación. Para ello, las entradas comunes de energía pueden ser elegidas por ejemplo entre 1 y 100 kJ/kg. Los tiempos en los cuales las dos fases son puestas en contacto mutuo, son elegidos entonces por el experto, dependiendo de la entrada específica deseada de potencia. Estos tiempos pueden variar de manera correspondiente, en los que pueden preferirse tiempos de 1 a 300 minutos, preferiblemente 1 a 60 minutos o 1 a 30 minutos. De modo inverso, para tiempos preestablecidos de agitación, el experto puede elegir la entrada de energía requerida para lograr la entrada específica necesaria de potencia.

Para procedimientos de agitación convencionales no de acuerdo con la invención, la entrada de potencia mecánica específica para sistemas de baja viscosidad, está comúnmente en 0,1 a 1 W/kg.

Los procedimientos continuos se caracterizan porque la entrada de energía ocurre de manera continua sobre una parte de la totalidad de la mezcla de reacción, para procedimientos continuos comúnmente pueden usarse equipos de dispersión de rueda dentada, molinos coloidales u homogeneizadores de alta presión. Para un sistema continuo, la entrada de energía Q es calculada de manera análoga a

$$Q = P / ms$$

en la que ms es el flujo de masa del sistema de dos fases, en [kg/s]. Si el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado como procedimiento continuo, para el sistema de dos fases se requiere una entrada de energía mecánica de por lo menos 1 kJ/kg, preferiblemente de por lo menos 2 kJ/kg, en particular de por lo menos 5 kJ/kg. Preferiblemente la entrada de energía mecánica está entre 1 y 100, preferiblemente 2 a 70, en particular entre 5 a 60 y en particular entre 5 a 45 kJ/kg. Contrario a ello, para procedimientos discontinuos convencionales no de acuerdo con la invención, se trabaja claramente con menos entrada de energía, son típicos valores inferiores a 1 kJ/kg.

Incluso es posible una entrada específica de potencia considerablemente mayor (procedimiento discontinuo) o una

entrada de energía considerablemente mayor (procedimiento continuo) por debajo de los límites de temperatura y concentración aclarados anteriormente, puesto que bajo estas condiciones de proceso el hidrocarburo que va a ser purificado es prácticamente químicamente inerte, pero conduce a un coste alto no económico en aparatos o energía. Por ello se prefiere limitar la entrada máxima específica de potencia, para procedimientos discontinuos 200 W/kg y la entrada máxima de energía para procedimientos continuos a 100 kJ/kg.

Una vez ocurrido el tratamiento alcalino, ocurre una separación de fases y la fase de hidrocarburo puede ser liberada a continuación de las cantidades residuales de soluciones alcalinas - independientemente de si el procedimiento fue ejecutado como procedimiento discontinuo o procedimiento continuo - por ejemplo mediante adición de agua completamente desmineralizada y subsiguiente separación de fases. Se prefiere que después de la separación de la fase acuosa, en el procedimiento de acuerdo con la invención se purifique la fase de hidrocarburo mediante destilación.

El procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado preferiblemente usando lejías alcalinas diluidas. En principio, para ello pueden usarse todas las lejías alcalinas, que contienen por lo menos un catión del grupo de los metales alcalinos o alcalinotérreos, en los que se usan preferiblemente lejía de sodio o de potasio. El óxido de plomo u otros compuestos de plomo solubles en agua son excluidos de la protección.

Estas lejías pueden ser usadas en un intervalo de concentración de 0,1% hasta el límite de solubilidad en agua del correspondiente hidróxido alcalino o alcalinotérreo. El intervalo preferido de concentración está entre 2 a 60 % en peso, preferiblemente entre 3 a 50 % en peso, en el que se aplica en particular el intervalo de 5 a 20 % en peso. En lugar de soluciones alcalinas simples pueden usarse también soluciones de hidruros metálicos, como por ejemplo borohidruro de sodio o hidruro de litio y aluminio. En particular, para el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse una solución técnicamente común de 12 % en peso de hidruro de litio y aluminio y 40 % en peso de hidróxido de sodio en 48 % en peso de agua completamente desmineralizada, que es conocida bajo el nombre comercial de Venpure®Solution, con las concentraciones de uso descritas anteriormente.

El tratamiento con la solución alcalina diluida puede ocurrir en principio en un intervalo de temperatura de 0°C a 250 °C, preferiblemente de 15 °C a 150 °C y en particular de 20 a 100 °C, en el que se aplica ventajosamente en particular en un reactor técnico un intervalo de 20°C a 100 °C. El intervalo de temperatura preferido de modo muy particular está entre 40 °C y 80 °C.

Los hidrocarburos pueden ser hidrocarburos insaturados o preferiblemente saturados, que habían sido fabricados mediante hidrogenación a partir de los correspondientes compuestos insaturados. Los hidrocarburos pueden ser de estructura lineal, ramificada o cíclica, en los que pueden ser también mezclas físicas de hidrocarburos lineales, ramificados o cíclicos. En la estructura molecular de los hidrocarburos saturados o insaturados pueden estar presentes también estructuras lineales, ramificadas y cíclicas conjuntamente en cualquier combinación, por consiguiente por ejemplo un anillo de hidrocarburo saturado con un sustituyente lineal insaturado. En el procedimiento descrito de acuerdo con la invención pueden ser compuestos de carbono con 6 a 30 átomos de carbono, en los que el intervalo preferido está en 8 a 20 átomos de carbono. En particular, para el procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren todos los hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente.

Además, se prefiere que la relación de cantidades entre los hidrocarburos y el líquido alcalino acuoso este en el intervalo de 100:1 a 10:1.

La invención tiene las siguientes ventajas:

- Los hidrocarburos pueden ser usados como fuente valiosa de materias primas para la fabricación de componentes oleosos fácilmente volátiles, para aplicaciones cosméticas.
- El procedimiento de procesamiento descrito de acuerdo con la invención puede ser realizado con bajo coste técnico adicional.
- En comparación con una desodorización de productos fácilmente volátiles, las pérdidas de producto son menores.
- La estabilidad de largo plazo de los productos respecto al olor es claramente mejor que con productos desodorizados, puesto que los portadores de olor no conocidos o no cuantificables pueden ser eliminados efectivamente.

Los hidrocarburos liberados del olor de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser usados en preparaciones cosméticas, y preferiblemente para la fabricación de emulsiones cosméticas estables.

Con ello se prefieren formulaciones para el cuidado corporal, por ejemplo en forma de cremas, leche, lociones, emulsiones atomizables, productos para la eliminación del olor corporal, etc. Los hidrocarburos purificados de acuerdo con la invención son usados también en formulaciones que tienen tensioactivos como por ejemplo baños

para ducha y espumosos, champús para el cabello y enjuagues para el cuidado. Los agentes cosméticos pueden estar presentes en forma de emulsiones o dispersiones, que contienen a la par agua y fase oleosa. Las composiciones cosméticas preferidas son aquellas en forma de una emulsión agua en aceite o aceite en agua con las concentraciones corrientes y familiares para los expertos de aceites/grasas/ceras, emulsificantes y agua y los otros agentes auxiliares y aditivos corrientes en los cosméticos.

Típicamente, tales composiciones cosméticas contienen 1 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso y en particular 5 a 25 % en peso de lípidos, que junto con por ejemplo tensioactivos/emulsificantes oleosolubles y principios activos oleosolubles son componentes de la denominada fase de aceite o grasa. Entre los lípidos se cuentan sustancias grasas, ceras y aceites líquidos como por ejemplo hidrocarburos, pero no tensioactivos/emulsificantes. Los hidrocarburos pueden estar presentes como lípidos únicos o también en combinación con otros aceites/grasas/ceras. La fracción del al menos un hidrocarburo, referida a la totalidad de los lípidos está preferiblemente en 0,1 a 100 % en peso y preferiblemente en 1 a 50 % en peso. Se prefieren particularmente cantidades de 1 a 20 % en peso y en particular 3 a 20 % en peso.

Dependiendo del propósito de aplicación, las formulaciones cosméticas contienen una serie de otras sustancias auxiliares y aditivos como por ejemplo sustancias con actividad superficial (tensioactivos, emulsificantes), otros lípidos, ceras con brillo perlino, aportadores de consistencia, espesantes, agentes reengrasantes, estabilizantes, polímeros, compuestos de silicona, grasas, ceras, lecitinas, fosfolípidos, principios activos biogénicos, factores protectores contra la luz UV, antioxidantes, desodorantes, antitranspirantes, agentes antiescamas, formadores de película, agentes de hinchamiento, repelentes contra insectos, autobronceadores, inhibidores de tirosina (agentes de despigmentación), hidrotropos, agentes de solubilidad, agentes conservantes, aceites de perfume, colorantes, etc.. Las cantidades de las respectivas adiciones están determinadas por el uso pretendido. Las composiciones cosméticas típicas contienen entre 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 1 - 15 % en peso y en particular 1 - 10 % en peso de una sustancia con actividad superficial o una mezcla de sustancias con actividad superficial.

Ejemplos

1) Ensayo de purificación de dodecano con elevada entrada de energía - procedimiento discontinuo

Después de la filtración del catalizador de hidrogenación, se coloca en un recipiente de laboratorio con agitación, 1 kg de producto de reacción dodecano con un número de yodo (JZ) de 0,04, que había sido obtenido mediante hidrogenación de dodeceno, y se calienta a 60°C. A continuación se añaden 0,5 kg de una lejía cáustica al 10% y se calienta la totalidad del sistema de dos fases, bajo agitación a 60°C. Después de ello se agita por 5 min con un Ultra-Turrax (diseño: T 50 de la compañía IKA; potencia máxima: 1,1 kW a 10.000 rpm), el cual estaba dotado con un disco de dispersión como herramienta de agitación, con un número de revoluciones de 6.000 rpm. Esto corresponde a una entrada específica de potencia de aproximadamente 160 W/kg y una entrada de energía de aproximadamente 47 kJ/kg. Después de la separación de fases, se lavó la fase superior con 0,5 kg de agua totalmente desmineralizada y se secó al vacío. El hidrocarburo así fabricado pudo ser usado sin limitaciones, es decir sin olores desagradables perturbadores, para formulaciones cosméticas.

2) Ensayo de purificación de dodecano con baja entrada de energía - procedimiento discontinuo

Se agitaron la misma cantidad de hidrocarburo y la misma cantidad de uso de álcali que en el ejemplo 1, a 60°C con un agitador corriente de laboratorio (compañía IKA, diseño: RW 20 DZM; potencia máxima 70 W a 500 rpm) por 30 min a un número de revoluciones de 100 rpm. Esto corresponde a una entrada específica de potencia de 0,4 W/kg y una entrada de energía de aproximadamente 0,7 kJ/kg.

Se alcanzó una entrada de energía similar también en un reactor de operación con una cantidad de uso de hidrocarburo de por ejemplo 10.000 kg, caso en el que este sistema se agita con una potencia de agitador de 5 kW así mismo por 30 min. Después de la separación de fases se lavó la fase superior con 0,5 kg de agua completamente desmineralizada y se secó al vacío. El hidrocarburo así fabricado no pudo ser mejorado respecto al olor desagradable perturbador y fue inadecuado para formulaciones cosméticas.

3) Ensayo de purificación de dodecano mediante desodorización

Se coloca 1 kg del hidrocarburo usado en el ejemplo 1 en un recipiente de laboratorio con agitación, con un dispositivo de distribución para gas inerte y se calienta a 80°C. A continuación para la desodorización, a un vacío de 100 mbar por 1 h se pasa una corriente de nitrógeno de 1 Nm³/h a través del hidrocarburo. Después de ello se interrumpe el vacío, se cierra el suministro de nitrógeno y se enfría el producto. El hidrocarburo así fabricado pudo ser mejorado sólo ligeramente respecto al olor desagradable perturbador y fue inadecuado para formulaciones cosméticas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de olores en hidrocarburos líquidos, en el que los hidrocarburos líquidos son puestos en contacto con un líquido acuoso con un valor de pH > 7 y se agitan, caracterizado porque en caso en que el procedimiento sea ejecutado como procedimiento discontinuo, la entrada de potencia mecánica en el sistema de los hidrocarburos líquidos y el líquido acuoso es por lo menos 2 W/kg o en caso que el procedimiento sea ejecutado como procedimiento continuo, la entrada de energía mecánica en el sistema de los hidrocarburos líquidos y el líquido acuoso es por lo menos 1 kJ/Kg, y a continuación se separa la fase acuosa de la fase oleosa.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la entrada de potencia mecánica está en el intervalo de 2 a 200 W/kg, preferiblemente 5 a 100 W/kg.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la entrada de energía mecánica está en el intervalo de 1 a 100, preferiblemente 2 a 70, preferiblemente 5 a 60 y en particular 5 a 45 kJ/Kg.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque es ejecutado a temperaturas de 0 °C a 250 °C, preferiblemente de 15 °C a 150 °C y en particular de 20 a 100°C.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el líquido acuoso contiene cationes del grupo de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como líquido acuoso se usan soluciones de sales solubles en agua de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como líquido acuoso se usa una solución de hidróxido de potasio y/o de sodio.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se usan soluciones acuosas de hidruros metálicos, preferiblemente de borohidruro de sodio o hidruro de litio y aluminio.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el líquido acuoso contiene los compuestos alcalinos en cantidades de por lo menos 0,1 % en peso, referidas al peso del líquido acuoso.
10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como hidrocarburos se eligen hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados o en forma de anillo con 6 a 30 átomos de carbono o sus mezclas.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque como hidrocarburos se eligen hidrocarburos saturados con 6 a 30, preferiblemente 10 a 20 y en particular 12 a 18 átomos de carbono, o sus mezclas.
12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la mezcla entre los hidrocarburos y el líquido acuoso exhibe una relación de cantidades (m/m) de 100:1 a 10:1.
13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque después del tratamiento con el líquido acuoso, se destilan los hidrocarburos.