



Patente nº 143.705
=====

Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de Universal Oil Products Co., residente en CHICAGO, Illinois (Estados Unidos de América), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ALQUILACIÓN DE HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere más particularmente a la alquilación de hidrocarburos parafínicos que son gaseosos a temperaturas y presiones ordinarias.

En sentido más restringido, el invento se refiere a un procedimiento para la alquilación de hidrocarburos parafínicos de 3 y 4 átomos de carbono con olefinas que son también gaseosas normalmente, para producir hidrocarburos líquidos saturados de más elevado peso molecular, que pueden utilizarse como componentes de combustibles de motores de aviación y de automóvil. Los productos de la alquilación, que uniformemente poseen un elevado poder anti-detonante junto con su carácter saturado, son evidentemente en alto grado de estructura iso.

Existe una producción verdaderamente grande de gases fijos, en relación con la producción y refinado del petróleo. Grandes cantidades de gases parafínicos se obtienen como gas natural y gases de manantiales, y otras cantidades se producen con ocasión del cracking de las porciones más pesadas del petróleo, con el objeto principal de producir gasolina. Los gases del petróleo se utilizan, por regla general, sólo como combustible, y, desde el punto de vista del refinador de aceite, al que interesa sobre todo la obtención de gasolina y aceites lubricantes, estos gases se consideran



comúnmente como material de desecho, de suerte que se han dirigido ensayos, en gran número, para llegar a obtener métodos de conversión de los mismos en productos líquidos de una eficacia práctica.

25 El aprovechamiento de estos materiales gaseosos se ha intentado empleando un tratamiento térmico directo sin catalizadores, método que, de ordinario, suponen temperaturas y presiones relativamente más altas que las empleadas en las operaciones del cracking y por los procesos catalíticos que trabajan en condiciones
30 menos rigurosas. En cierto sentido, el presente procedimiento es un desarrollo y una mejora del último tipo de procedimientos, ya que los materiales reaccionantes son obtenibles de las mezclas gaseosas obtenidas tanto en las destilaciones normales como en las del cracking del petróleo.

35 En una forma específica de ejecución, el invento comprende la alquilación de hidrocarburos parafínicos, normalmente gaseosos, con hidrocarburos olefínicos, también normalmente gaseosos, para producir hidrocarburos parafínicos líquidos a temperaturas dentro del orden aproximado de -50 a $+10^{\circ}\text{C}$ y preferentemente por bajo
40 de 0°C , con catalizadores que generalmente comprenden fluoruro de boro, níquel y ácido fluorhídrico, y/o agua.

Una característica esencial del presente invento es el empleo de temperaturas suficientemente bajas, de suerte que la acción
ordinariamente enérgica de los compuestos catalíticos preferidos
45 en la activación de las reacciones de condensación entre hidrocarburos, se modere, y se originen reacciones de alquilización de las parafinas mejor que la simple polimerización de las olefinas presentes. Con otras palabras, a las bajas temperaturas seleccionadas empleadas, la velocidad de las reacciones de polimerización se reduce,
50 mientras que no se reduce en el mismo grado la velocidad de las reacciones de alquilización, de manera que se efectúa la alquilización de las parafinas con preferencia a la simple polimerización de las olefinas. El término alquilización se emplea en el pre-



sente caso para comprender reacciones en las que un hidrocarburo
olefínico se adiciona a un átomo de carbono en la cadena de un hi-
drocarburo parafínico, gracias a un mecanismo que, aparentemente,
comprende la adición de un átomo de hidrógeno de la parafina a la
olefina, para formar un radical parafínico, y la adición de este
radical a la valencia dejada libre por la eliminación del hidrógeno
de la parafina. Así, un radical etilo puede formarse por la adición
de un hidrógeno parafínico al etileno, y el radical etilo, así pro-
ducido, se agrega en el punto del que se había eliminado el hidró-
geno. Como el actual mecanismo de estas reacciones, que puede com-
prender la formación primaria de diversos compuestos intermedios
complejos con el catalizador, es difícil de seguir, la explicación
antes insinuada no se pretende ofrecerla como completa. En un sen-
tido general, la alquilación de las parafinas se efectúa más fácil-
mente en un átomo ternario de carbono, como en el caso del isobuta-
no, que, en general, puede alquilizarse más fácilmente por el co-
rrespondiente n-butano.

Según el presente invento, los catalizadores preferidos para
efectuar la alquilación de parafinas con olefinas son de un
carácter compuesto y comprenden esencialmente fluoruro de boro y
níquel activo finamente dividido, junto con pequeñas cantidades,
aunque definitivamente esenciales, de ácido fluorhídrico y agua. Es
probable que el ácido fluorhídrico sea el material que añade la
eficacia requerida a la combinación níquel-fluoruro de boro, ya
que las reacciones se efectuarán en ausencia de humedad si se halla
presente una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico. Sin embargo,
el efecto catalítico se produce también por la presencia de humedad
sin la adición de ácido fluorhídrico, caso en el cual es probable
que el fluoruro se hidrolice parcialmente para producir algún ácido
fluorhídrico libre. También es probable que algún compuesto parti-
cular, resultante de la acción recíproca de los componentes del ca-
talizador, actúe como el catalizador efectivo, aunque evidentemente



resulta difícil aislar ningún compuesto de éstos en particular, pues se sabe que existen varios ácidos hidroborefluóricos con sales correspondientes de níquel, y cualquiera de ellos puede contribuir grandemente a los efectos catalíticos observados cuando se emplea en el presente tipo de compuestos. El fluoruro de boro, con la fórmula BF_3 es un gas incoloro de peso específico 2,3 con referencia al aire, muy soluble en agua fría. El modo de aplicarlo en el presente caso se describirá después en esta memoria. Puede prepararse calentando una mezcla de trióxido de boro, B_2O_3 , y fluoruro de calcio con ácido sulfúrico, o una mezcla de borofluoruro de potasio y sesquióxido de boro con ácido sulfúrico.

El procedimiento del invento puede aplicarse principalmente para la alquilación de propano y de los butanos con sus contrapartes olefínicas, propileno y los butilenos respectivamente, y también con etileno. Estas reacciones alquilizadoras tienen importancia especial en la industria de los aceites en relación con el proceso de cracking, cuyos gases fijos contienen, de ordinario, grandes cantidades de hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono, tanto olefínicos como saturados. En la actualidad, los procedimientos en el trabajo industrial que polimerizan, bien térmica bien catalíticamente, las olefinas de 3 y 4 átomos de carbono para formar productos líquidos convenientes como hidrocarburos combustibles de motores, pero dejan esencialmente inalterados, en ambos tipos de procedimientos, los hidrocarburos parafínicos en las fracciones seleccionadas de las mezclas, de suerte que no se aprovechan por completo las posibilidades de estos gases para formar gasolina. Mediante el presente procedimiento, se hace que las olefinas se combinen en alto grado con las correspondientes parafinas para producir líquidos del orden de ebullición de la gasolina, de un carácter saturado pero al mismo tiempo altamente antidetonante, de suerte que el rendimiento definitivo en hidrocarburos líquidos ligeros de las mezclas gaseosas crackinizadas, como los reflujos de los estabilizado-



res, resulta considerablemente aumentado.

Los detalles del trabajo en el presente procedimiento son sus-
ceptibles de considerables modificaciones dependientes de la fase
120 normal de los elementos reaccionantes en las condiciones escogidas
de trabajo. Cuando se efectúan reacciones alquilizadoras entre,
por ejemplo, isobutileno e isobutano, éstos pueden estar mezclados,
una pequeña cantidad de fluoruro de boro y ácido fluorhídrico se
125 añade, y la mezcla total se pone en contacto con níquel finamente
dividido, soportado, si se quiere, por un material soporte o es-
paciador, a cuyo tiempo las reacciones de alquilización se efectúan
para formar una mezcla constituida principalmente de octanos isó-
meros. Después de completarse las reacciones, pueden separarse los
130 productos líquidos y someterse los vapores a enfriamientos o a ab-
sorción de aceite, para condensar u obtener los productos de la
reacción de los hidrocarburos, y el fluoruro de boro y ácido fluor-
hídrico, residuales, pueden separarse y volverse al ciclo para su
ulterior empleo. En este tipo de operaciones, es conveniente hacer
135 pasar la mezcla proporcionada de hidrocarburos, hacia abajo, a tra-
vés de un lecho de partículas catalíticas que contienen el níquel
requerido, mientras la separación y expulsión de los productos más
pesados de la reacción se efectúa por el fondo de la torre y se
conducen los vapores, para enfriarlos más y condensarlos, por un
140 tubo lateral colocado en algún punto intermedio. Evidentemente este
tipo de operaciones puede efectuarse de modo esencialmente continuo,
aunque, alguna vez, el níquel puede resultar algo contaminado y se
necesitará regenerarlo.

El mecanismo de las reacciones del carácter presente es pro-
145 bablemente análogo al de las otras reacciones de alquilización,
dependiendo, posiblemente, de la formación primaria de borofluor-
uros de estructura complicada, que actúan como catalizadores y los
cuales pueden, transitoriamente, formar compuestos intermedios hidro-
carburos de adición, que después dejan libres radicales reactivos



150 y producen el necesario intercambio del hidrógeno y las valencias,
para producir los hidrocarburos parafínicos alquilados. Las fases
de este proceso con dificultad pueden seguirse analíticamente, a
causa de las dificultades tanto del ensayar como del análisis, y los
mecanismos insinuados no se ofrecen como una explicación completa
155 de los hechos. En el caso de la alquilización de propano o butanos
con propileno o los butilenos, los mejores productos, desde el punto
de vista del combustible para motores, se producen ordinariamente
por la condensación de cantidades equimoleculares. La alquilización
de una molécula de parafina con otra molécula de olefina se realiza,
160 sin embargo, más eficazmente de ordinario manteniendo un exceso de
parafina sobre la olefina, preferentemente en la relación molecular
aproximada de 3:1. Con cantidades más elevadas de olefinas se pre-
senta una tendencia mayor a las reacciones de polimerización en lu-
gar de las de alquilización. Las características de los productos
165 alquilizados, por lo que se refiere al poder antidetonante, indican
que la mayor proporción de los productos formados está constituida
por compuestos de estructura isómera o de cadena ramificada. Por
consiguiente, la adición de los grupos alquílicos tiene lugar prin-
cipalmente en átomos centrales de carbono.

170 Aunque el presente procedimiento ofrece particulares ventajas
en relación con el aprovechamiento de los gases producidos en las
instalaciones de cracking de aceites, su importancia es más amplia
y comprende, en general, la acción recíproca de cualesquiera ole-
finas o parafinas o mezclas de ellas normalmente gaseosa, a tempe-
175 raturas dentro del orden antes establecido, a las que las reac-
ciones de alquilización se activan, por los catalizadores preferi-
dos, con preferencia a la simple polimerización de las olefinas.

Los siguientes ejemplos se traen para ilustrar el tipo de
resultados que normalmente pueden obtenerse por el empleo del pre-
180 sente procedimiento, aunque no se aducen con intención de limitar
el objeto general del invento.



EJEMPLO I.

Se alquilizó isobutano con una mezcla aproximadamente equimolecular de 1- y 2-n-butenos, colocando una pequeña cantidad de níquel finamente dividido en un autoclave revestido de níquel, agregando ácido fluorhídrico anhidro y fluoruro de boro bajo presión y añadiendo, luego, gradualmente una mezcla liquidada de isobutano y de los butenos. 5 partes, en peso, de níquel, 25 partes, en peso, de ácido fluorhídrico, 35 partes, en peso, de fluoruro de boro y 100 partes, en peso, de isobutano se colocaron primeramente en el autoclave. Se mantuvo una temperatura de 0°C durante un período de 4 a 5 horas, y una mezcla de 300 partes, en peso, de isobutano y 300 partes, en peso, de los butenos se fué incorporando continuamente al mismo tiempo que el contenido del autoclave se agitaba mecánicamente.

Al final de la operación, todos los butenos esencialmente habían reaccionado con el isobutano, para formar un producto normalmente líquido, claro como el agua, cuyo 98% hirvió por bajo de 205°C y cuyo 80% constituía una mezcla de isooctanos. El 70% del producto hirvió dentro del orden de 110-112°C y tenía un índice de refracción de 1,4000, indicando que era probablemente ante todo 2,2,5-trimetilpentano.

EJEMPLO II.

En este experimento, se alquilizó isobutano con isobuteno, empleando, substancialmente, las mismas proporciones de los elementos reaccionantes y los catalizadores que se emplearon en el ejemplo I. En este caso, sin embargo, el 85% de los hidrocarburos normalmente líquidos hirvió dentro del orden de los octanos, y la destilación y los otros análisis indicaron que los productos principales eran una mezcla de 2,2,4-trimetilpentano y 2,4,4-trimetilpentano.

La descripción anterior y los ejemplos han indicado el carácter general del procedimiento y los resultados que normalmente de-



ben esperarse de su aplicación, aunque no se pretende que ni una
215 ni otros sean indebidamente limitativos.

:-:--:-:--:-:--:-:--:-: N O T A :-:--:-:--:-:--:-:--:-:

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la alquilación de hidrocarburos
parafínicos normalmente gaseosos con hidrocarburos olefínicos nor-
220 malmente gaseosos, caracterizado por que dichos hidrocarburos para-
rínicos se tratan con hidrocarburos olefínicos a temperaturas den-
tro del orden aproximado de -50 a $+10^{\circ}\text{C}$ en presencia de un cataliza-
dor que contiene esencialmente fluoruro de boro.

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1,
225 caracterizado por que los hidrocarburos parafínicos se tratan con
los hidrocarburos olefínicos a temperaturas dentro del orden apro-
ximado de -50 a $+10^{\circ}\text{C}$ en presencia de un catalizador que comprende
esencialmente fluoruro de boro y ácido fluorhídrico.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y
230 2, caracterizado por que los hidrocarburos parafínicos se tratan
con los hidrocarburos olefínicos a temperaturas dentro del orden
aproximado de -50 a $+10^{\circ}\text{C}$ en presencia de un catalizador que com-
prende esencialmente fluoruro de boro, ácido fluorhídrico y agua.

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1
235 a 3, caracterizado por que los hidrocarburos parafínicos se tratan
con los hidrocarburos olefínicos a temperaturas dentro del orden
aproximado de -50 a $+10^{\circ}\text{C}$ en presencia de un catalizador que com-
prende esencialmente fluoruro de boro, ácido fluorhídrico, agua
y níquel.

5.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1
240 a 4, caracterizado por que se alquila isobutano con etileno.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1
a 4, caracterizado por que se alquila isobutano con propileno.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1



245 a 4, caracterizado por que se alquila isobutano con butilenos normales.

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado por que se alquila isobutano con isobutileno.

250 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por que los productos líquidos de la reacción alquiladora se fraccionan para obtener fracciones del orden de ebullición de la gasolina.

255 10.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado por que las parafinas normalmente gaseosas se tratan con una cantidad menor que la equimolecular de clerinas normalmente gaseosas, preferentemente en la relación molecular aproximada de 3 a 1.

Esta patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ALQUILACION DE HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS", como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 11 de Junio de 1937.