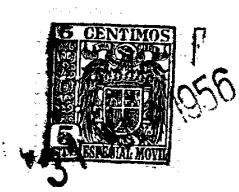


228204

P.- 14.546

Case 809

228204



HECHOS SOBSCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

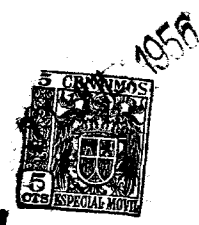
por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE RECIBILACION DE UN COMPUESTO AROMATICO"

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la alquilación de compuestos aromáticos, con un compuesto que actúa como olefina, en presencia de un nuevo catalizador.



228204

de compuestos aromáticos alquilados y, particularmente, la  
producción de hidrocarburos aromáticos alquilados. Un objeto  
específico de este invento es la producción de hidrocarburos  
aromáticos alquilados dentro del margen de ebullición de las  
gasolinas, que tengan valores antidetonantes elevados, los  
cuales pueden utilizarse como tales o como componentes de gaso-  
lina apropiada para su empleo en motores de aviones y de auto-  
móviles. Otro de los objetos de este invento es producir com-  
puestos aromáticos útiles por sí mismos o como productos in-  
termedios en la producción de plásticos, resinas, y otras ma-  
terias orgánicas. Por lo tanto, un objeto específico de este  
invento es la producción de cumeno mediante la alquilación de  
benceno con propileno en presencia de un nuevo catalizador,  
y el cumeno así producido puede oxidarse entonces para dar  
hidroperóxido de cumeno, que a su vez puede descomponerse en  
fenol y acetona. Otros objetos de este invento se indicarán  
en lo que sigue como parte de la descripción y de los ejemplos  
adjuntos.

Se han propuesto numerosos catalizadores para la  
alquilación de compuestos aromáticos con compuestos que ac-  
túan como olefinas, incluyendo catalizadores líquidos como  
el ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorosulfónico, áci-  
do clorosulfónico y nitrato de hidrógeno. Análogamente, se  
han propuesto catalizadores sólidos como el bromuro de alumi-  
nio, óxidos metálicos, sulfuros metálicos y arcillas. Todos  
los catalizadores de la práctica anterior tenían por lo menos  
una de ventajas inherentes y un nuevo objeto de este invento  
es proporcionar un catalizador de alquilación que supere tales



228204

Desventajas. Por ejemplo, la práctica anterior enseña que los catalizadores líquidos antes mencionados, poseen solamente una capacidad de aplicación limitada en relación con los productos reaccionantes que participan en la reacción de alquilación.

El ácido sulfúrico tiene la desventaja inherente de que durante su empleo tiene lugar la destrucción del catalizador.

El cloruro de aluminio es por lo menos parcialmente soluble en los hidrocarburos aromáticos, en las condiciones utilizadas para la alquilación, por tanto, no puede utilizarse fácilmente en una operación con lecho fijo, incluso aunque el cloruro de aluminio se haya impregnado antes de su empleo sobre un soporte inerte. El bromuro de aluminio es todavía más soluble en los hidrocarburos aromáticos que el cloruro de aluminio. Además, cuando el cloruro de aluminio se utiliza para la alquilación de compuestos aromáticos, tiene lugar una reacción secundaria perjudicial, la abundante formación de lodos. Los óxidos metálicos y las arcillas, que son catalizadores sólidos estables, pueden utilizarse solamente a temperaturas y presiones elevadas o ambas. El empleo de la nueva composición catalizadora del presente invento supera estas y otras desventajas, que son bien conocidas por los prácticos en la materia.

El procedimiento de acuerdo con el presente invento comprende la realización de la alquilación de un compuesto aromático alquilable con un compuesto que actúa como defini-



228204

na en presencia de fluoruro de hidrógeno prácticamente anhídrido, mezclado con un complejo preformado de trihalogenuro de boro y un halogenuro metálico del grupo del hierro.

5 En una forma más específica de llevar a cabo el presente invento, la alquilación de un compuesto aromático monocíclico con un compuesto que actúa como olefina, se efectúa en presencia de fluoruro de hidrógeno prácticamente anhídrido, mezclado con un complejo preformado de trifluoruro de boro y un fluoruro metálico del grupo del hierro en el estado de valencia inferior.

10 El procedimiento del presente invento es particularmente aplicable a la alquilación de hidrocarburos aromáticos, especialmente hidrocarburos bencénicos, con un compuesto que actúa como olefina, particularmente un hidrocarburo mono-olefínico. El catalizador que se prefiere utilizar en el presente proceso comprende, fluoruro de hidrógeno, mezclado con un complejo preformado de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso. El complejo utilizado en mezcla con el fluoruro de hidrógeno es un complejo preformado, puesto que se forma antes de la reacción de alquilación y en ausencia de los compuestos orgánicos que han de reaccionar en la fase de alquilación.

20 Aunque el catalizador utilizado en el procedimiento de alquilación presente, comprende fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y un fluoruro metálico del grupo del hierro, y, por lo tanto, incluye fluoruro de hidrógeno, el catalizador posee propiedades



223204

superiores a las del fluoruro de hidrógeno sólo. Las propiedades superiores resultan en apariencia de una asociación peculiar del fluoruro de hidrógeno y los otros componentes de la composición. Como se aclarará en los ejemplos de la presente descripción, el catalizador del presente invento da resultados que son diferentes de los obtenidos empleando fluoruro de hidrógeno solo y es superior al último. Estas mismas diferencias prevalecen también en comparación con los catalizadores que comprenden mezclas de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro.

El fluoruro metálico en el complejo trifluoruro de boro-fluoruro metálico del presente catalizador, puede ser un fluoruro de cobalto o de níquel pero preferentemente es un fluoruro de hierro. En general, los fluoruros metálicos que se encuentran en el estado inferior de valencia, como por ejemplo el fluoruro cobaltoso y fluoruro níqueloso, parecen ser más efectivos y son preferidos. Esto es válido particularmente para el fluoruro ferroso.

Por consiguiente, la composición catalizadora preferida para la alquilación de compuestos aromáticos en el procedimiento presente, comprende fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso. Esta composición da un análisis de acuerdo con  $FeF_5B$  y se cree que tiene la fórmula  $FeF_2.BF_3$ . Sin embargo, el catalizador puede incluir también complejos que contengan dos y posiblemente más constituyentes  $BF_3$ , formando complejo con fluoruro ferroso. También es posible que un constituyen-



228204

te  $\text{BF}_3$  pueda formar complejo con dos o quizá más componentes de fluoruro metálico, efectuando así la asociación necesaria de estos componentes, con objeto de producir las propiedades catalíticas deseadas para la reacción de alquilación de compuestos aromáticos. De la consideración de la fórmula teórica antes indicada, y de la consideración del método mediante el cual se ha preparado el complejo, así como de la estabilidad del trifluoruro de boro, se cree que el constituyente trifluoruro de boro está presente como tal en el complejo y no se disocia.

El complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso es un sólido blanco, no fumante, y es estable a temperatura y presión ordinarias. Sin embargo, pierde trifluoruro de boro cuando se calienta, al principio gradualmente y considerablemente a  $50^\circ\text{C}$  a la presión atmosférica. Por lo tanto, el complejo no debe calentarse a temperatura elevada a la presión atmosférica. Sin embargo, cuando se desee calentar el complejo y efectuar la alquilación de compuestos aromáticos a temperaturas elevadas, la calefacción y la reacción deben efectuarse a presión suficiente para evitar la pérdida de trifluoruro de boro.

El complejo puede formarse de cualquier forma apropiada. En uno de los métodos, el fluoruro de hidrógeno se hace reaccionar con hierro, formando fluoruro ferroso, y el último se hace reaccionar luego con trifluoruro de boro para formar el complejo. En otro método, el fluoruro de hidrógeno y el trifluoruro de boro se ponen en contacto simultáneamente



228204

con hierro. Para la preparación del complejo es necesario en apariencia que durante la adición del trifluoruro de boro esté presente un ambiente de fluoruro de hidrógeno. Por lo tanto cuando el fluoruro de hidrógeno se añade primero y después el trifluoruro de boro, debe haber presente suficiente fluoruro de hidrógeno en el sistema, con objeto de efectuar la formación del complejo deseado. El hierro debe estar preferentemente en estado finamente dividido y en forma de polvo de hierro. La reacción es exotérmica y produce un mol de hidrógeno por cada átomo gramo de hierro. Se observará que la reacción preferida supone dos moles de fluoruro de hidrógeno y un mol tanto de hierro como de trifluoruro de boro.

El complejo, formado de la manera anterior, puede utilizarse para la reacción de alquilación de compuestos aromáticos, bien en forma de solución líquida en fluoruro de hidrógeno o como una masa sólida junto con el fluoruro de hidrógeno. Cuando se utiliza como líquido debe emplearse un exceso de fluoruro de hidrógeno para formar la solución. Puede emplearse un exceso de complejo sólido, sobre el que es soluble en fluoruro de hidrógeno, y el catalizador comprenderá entonces un sólido o una mezcla de fases líquida y sólida, siendo la última de utilidad en una operación del tipo pastoso. Cuando se utiliza como una masa sólida, el complejo mismo puede disponerse como un lecho fijo en una zona de reacción y el fluoruro de hidrógeno puede introducirse en la zona de reacción de cualquier forma apropiada, continua o intermitentemente. En cualquier caso, se comprende que el fluoruro de hidrógeno puede emplearse como líquido y/o, como gas



228204

en la preparación del complejo y también durante la operación de alquilación.

5 Otro aspecto del presente invento, es que el complejo puede emplearse como una masa sólida o como un agregado con un material de soporte apropiado. El material de soporte es de preferencia poroso y no reactivo frente al fluoruro de hidrógeno. Un material de soporte preferido en particular para el complejo es el carbón activo. Otros materiales de soporte pueden comprender ciertos fluoruros metálicos, por ejemplo, fluoruro de aluminio, fluoruro cálcico, fluoruro magnésico, fluoruro de estroncio o fluoruro bórico. El agregado de complejo y soporte puede prepararse en cualquier forma apropiada.

10 Se comprende que el soporte para el complejo puede comprender otros fluoruros metálicos que no se disuelvan, se separen o se afecten perjudicialmente de otro modo en contacto con un halogenuro de hidrógeno y, en particular, con fluoruro de hidrógeno, utilizado como componente del catalizador durante la alquilación de compuestos aromáticos. Análogamente, pueden utilizarse los otros halogenuros, incluyendo cloruros, bromuros y/o yoduros de los metales indicados antes específicamente, u otros materiales siempre que cumplan los requisitos antes indicados. Además, pueden utilizarse óxidos metálicos y otros compuestos metálicos siempre que conserven durante su empleo propiedades físicas satisfactorias. En algunos casos, el óxido metálico u otro compuesto metálico puede reaccionar en parte con halogenuro de



1956

228204

5 hidrógeno pero conservará sus propiedades físicas y proporcionará un material de soporte adecuado. Se comprende que los distintos soportes no sean necesariamente equivalentes y que el soporte a utilizar en particular habrá de seleccionarse en relación con el complejo específico y halogenuro de hidrógeno utilizado como catalizador.

10 El complejo de fluoruro de cobalto con trifluoruro de boro y el complejo de fluoruro de níquel con trifluoruro de boro pueden prepararse prácticamente del mismo modo descrito en relación con la preparación del complejo que contiene hierro. Análogamente, aunque el complejo preferido en el presente invento contiene fluor como halógeno, se comprende que en ciertos casos el complejo pueda contener uno o más de los otros halógenos, esto es, cloro, bromo y yodo. Además  
15 se comprende, que, cuando sea necesario para la preparación de estos otros complejos, puedan hacerse modificaciones apropiadas. En algunos casos, el complejo puede contener dos o más metales, particularmente del grupo del hierro, y/o dos o más halógenos.

20 Para formar el catalizador para la alquilación de compuestos aromáticos, se mezcla fluoruro de hidrógeno con el complejo descrito anteriormente. Aunque en general se prefiere fluoruro de hidrógeno, se comprende que ciertos compuestos que contienen halógeno, que ponen en libertad fluoruro  
25 de hidrógeno en las condiciones de la reacción de alquilación, puedan utilizarse en lugar de fluoruro de hidrógeno o junto con él. Ejemplos de compuestos apropiados que contienen halógeno son los fluoruros de alquilo, como el fluoruro de etilo,

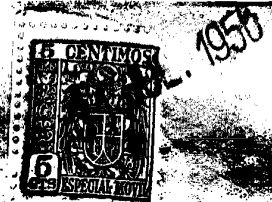
228204



fluoruro de propilo, fluoruro de butilo, fluoruro de amilo, fluoruro de hexilo, y similares, o mezclas de ellos.

Según se indicó anteriormente, el nuevo catalizador del proceso de alquilación del presente invento comprende fluoruro de hidrógeno y el complejo. Según se aclarará en los ejemplos siguientes, la combinación del fluoruro de hidrógeno y el complejo es un catalizador muy poderoso para esta reacción. Las proporciones de fluoruro de hidrógeno y complejo pueden variar en un intervalo muy amplio, generalmente desde 0,01:1 hasta 200:1 y preferentemente desde 0,5:1 a 150:1 proporciones molares de fluoruro de hidrógeno por proporción molar de complejo. Las proporciones específicas dependerán de si el complejo se utiliza como solución en fluoruro de hidrógeno, como una pasta junto con una solución, o como una masa sólida.

Como materiales de partida en el presente proceso de alquilación son utilizables muchos compuestos aromáticos. Los compuestos aromáticos preferidos son los hidrocarburos aromáticos y particularmente los hidrocarburos aromáticos monocíclicos, esto es, hidrocarburos bencénicos. Son hidrocarburos aromáticos apropiados el benceno, tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno, etilbenceno, 1, 2, 3-trimetilbenceno o mesitileno, o-etiltolueno, m-etiltolueno, p-etiltolueno, n-propilbenceno e isopropil benceno o cumeno. También son apropiados hidrocarburos alquilaromáticos de peso molecular superior, como los producidos por alquilación de hidrocarburos aromáticos con polímeros olefínicos. Tales productos se designan en la práctica



228204

5 como alquilatos e incluyen hexilbenceno, hexiltolueno, nonilbenceno, noniltolueno, dodecilbenceno, dodeciltolueno y similares. Frecuentemente los alquilatos se obtienen como una fracción de elevado punto de ebullición, en cuyo caso el grupo alquilo unido al hidrocarburo aromático varía en tamaño de  $C_9$  a  $C_{18}$ . Otros hidrocarburos aromáticos alquilables, apropiados, incluyen aquellos que contienen una cadena lateral no saturada, como el estireno, viniltolueno y alil-benceno. Todavía otros hidrocarburos aromáticos, apropiados, que pueden utilizarse incluyen los que tienen dos o más grupos arilo, como el difenilo, difenilmetano, trifenilmetano, fluoreno y estilbena. Ejemplos de compuestos aromáticos alquilables, apropiados que contienen anillos de benceno condensados, incluyen el naftaleno, antraceno, fenantreno, naftaceno y rubreno.

10

15

Los derivados de hidrocarburos aromáticos que pueden ser utilizados como materiales de partida en el procedimiento de este invento incluyen compuestos nitro-aromáticos, ácidos sulfónicos aromáticos, aminas aromáticas, fenoles, compuestos halogenados aromáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, aldehidos aromáticos y cetonas aromáticas. Entre los nitro compuestos aromáticos típicos que pueden utilizarse, se incluyen el nitrobenceno, o-dinitrobenceno, m-dinitrobenceno, p-dinitrobenceno, 1, 3, 5-trinitrobenceno, o-nitrotolueno, m-nitrotolueno, p-nitrotolueno, 2,4-dinitrotolueno, 2,4,6-trinitrotolueno, 2,4,6-trinitro-m-xileno, ácido pícrico, 2,4,6-trinitro-resorcina, tetrilo, o-nitroclorobenceno, m-nitroclorobenceno, p-nitroclorobenceno, 2,4-dinitroclorobenceno, cloru-

20

25

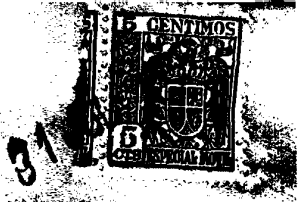


228204

ro de picrilo, o-nitrodifenilo y p-nitrodifenilo. También son utilizables en el procedimiento de este invento ciertos productos de reducción de nitro compuestos aromáticos. Tales productos de reducción intermedios incluyen el nitrosobenceno, fenil-hidroxil-amina, azoxi-benceno, azobenceno e hidrazobenceno.

Entre los ácidos sulfónicos aromáticos adecuados para su empleo se incluyen el ácido bencenosulfónico, ácido o-tolilsulfónico, ácido m-tolilsulfónico, ácido p-tolilsulfónico, varios ácidos xilénsulfónicos, ácidos dodecibencenosulfónicos y ácidos dodeciltoluenosulfónicos. También pueden utilizarse los cloruros de ácido, formados por reacción de ácidos aromáticos con halogenuros de fósforo. También pueden emplearse los ésteres, sulfonamidas y cloramidas, formadas a partir de ácidos sulfónicos aromáticos, así como los nitrilos y los ácidos sulfínicos.

Las aminas aromáticas que pueden emplearse comprenden la anilina, metilanilina, dimetilanilina, dietilanilina, o-toluidina, m-toluidina, p-toluidina, o-nitroanilina, m-nitroanilina, p-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, o-anisidina, p-anisidina, p-fenetidina, o-cloroanilina, m-cloroanilina, p-cloroanilina, p-bromoanilina, 2,4,6-tricloroanilina, 2,4,6-tribromoanilina, difenilamina, trifenilamina, bencilidina, o-toluidina y o-dianisidina. También pueden utilizarse las sales de ácidos y derivados acetilados de las distintas aminas aromáticas.



228204

Fenoles y derivados que pueden utilizarse o compuestos hidroxiaromáticos incluyen al propio fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, o-clorofenil, p-clorofenol, m-clorofenol, p-bromofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4,6-tribromofenol, o-nitrofenol, m-nitrofenol, p-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, guayacol, anol, isoeugenol, eugenol, saligenina, carvacrol, timol, o-hidroxiacetofenona, o-hidroxidifenilo, p-hidroxidifenilo, o-ciclohexilfenol, p-ciclohexilfenol, catequina, resorcina, hidroquinona, pirogalol, hidroxihidroquinona, floroglucina, o-aminofenol, m-aminofenol y p-aminofenol.

Compuestos halogenados aromáticos utilizables dentro de los límites de este invento incluyen fluorobenceno, clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno, o-clorotolueno, m-clorotolueno, p-clorotolueno, o-bromotolueno, p-bromotolueno, m-bromotolueno, o-bromoanisol, p-bromodimetilanilina, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, 1,2,3,4-tetraclorobenceno, 1,2,4,5-tetraclorobenceno, p-dibromobenceno, o-bromoclorobenceno, p-bromoclorobenceno, o-bromoyodobenceno, p-bromoyodobenceno y p-cloroyodobenceno.

En los ácidos carboxílicos que pueden utilizarse se incluyen el ácido benzoico, ácido o-toluico, ácido m-toluico, ácido p-toluico, ácido o-clorobenzoico, ácido m-clorobenzoico, ácido p-clorobenzoico, ácido o-bromobenzoico, ácido m-bromobenzoico, ácido p-bromobenzoico, ácido o-nitrobenzoico, ácido p-nitrobenzoico, ácido 3,5-dinitrobenzoico, ácido salicílico, ácido m-hidroxibenzoico, ácido p-hidroxibenz-



228204

benzoico, ácido anísico, ácido gálico, ácido siríngico, ácido entranílico, ácido m-aminobenzoico, y ácido p-aminobenzoico. En los derivados de ácido benzoico que pueden utilizarse se incluyen el benzoato de metilo, anhídrido benzoico, cloruro de benzoilo, ácido perbenzoico, peróxido de dibenzoilo, benzamida, benzanilida, y benzhidrazida. En los ácidos polibásicos y derivados de los mismos que pueden utilizarse se incluyen el ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido trimesínico, ácido prehnítico, ácido melofénico, ácido piromelítico, ácido bencenopentacarboxílico, ácido melítico y ácido difónico. También pueden utilizarse derivados bencénicos con cadenas laterales ácidas; por ejemplo, ácido fenilacético, ácido hidrocínámico, ácido omega-fenil-n-caproico, ácido dinámico, ácido fenilpropiónico, ácido homoftálico, ácido o-fenilendiacético, ácido m-fenilendiacético, ácido p-fenilendiacético, y ácido o-fenilendiacético-beta-propiónico.

En los aldehidos y cetonas aromáticas utilizables se incluyen el benzaldehido, m-tolualdehido, p-tolualdehido, o-clorobenzaldehido, p-clorobenzaldehido, o-nitrobenzaldehido, m-nitrobenzaldehido, p-nitrobenzaldehido, o-aminobenzaldehido, p-aminobenzaldehido, aldehido salicílico, m-hidroxibenzaldehido, p-hidroxibenzaldehido, o-metoxibenzaldehido, aldehido anísico, p-dimetilaminobenzaldehido, 2,6-diclorobenzaldehido, vainillina, acetofenona, propiofenona, benzofenona, fluoracetofenona, p-dimetilaminobenzofenona.



228204

5

Se interpreta aquí que el término compuesto aromático incluye no solamente los derivados bencénicos, derivados naftalénicos y similares, sino también todos los compuestos aromáticos que contengan un núcleo o anillo estable como el que está presente en el benceno, y que posean insaturación en el sentido que existe en el benceno.

10

Por consiguiente puede verse que el término compuesto aromáticos, en el sentido que se utiliza en esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas, incluye no solamente compuestos carbocíclicos, sino también compuestos heterocíclicos que tengan un núcleo estable. Los compuestos carbocíclicos pueden tener un núcleo bencénico, naftalénico, antracénico o similar. Los compuestos aromáticos heterocíclicos pueden tener un núcleo de piridina, furano, tiofeno, pirrol o pirazol. Además, los compuestos aromáticos, cuyo empleo se considera en el presente procedimiento, pueden contener juntos un núcleo carbocíclico y uno heterocíclico como el que existe en el indol y en el carbazol. También pueden contener juntos los compuestos aromáticos un núcleo bencénico y un núcleo cicloalcanico, como se encuentra en la tetralina y el indano.

15

En los agentes de alquilación adecuados que pueden introducirse en el proceso, y que se han designado aquí como compuestos que actúan como olefinas, se incluyen las mono-olefinas, diolefinas, poliolefinas y también los compuestos alquílicos que producen olefinas en las condiciones de la reacción de alquilación, como los haluros de al-

20

En los agentes de alquilación adecuados que pueden introducirse en el proceso, y que se han designado aquí como compuestos que actúan como olefinas, se incluyen las mono-olefinas, diolefinas, poliolefinas y también los compuestos alquílicos que producen olefinas en las condiciones de la reacción de alquilación, como los haluros de al-

25

En los agentes de alquilación adecuados que pueden introducirse en el proceso, y que se han designado aquí como compuestos que actúan como olefinas, se incluyen las mono-olefinas, diolefinas, poliolefinas y también los compuestos alquílicos que producen olefinas en las condiciones de la reacción de alquilación, como los haluros de al-



228204

quilo y fosfatos de alquilo. Los compuestos preferidos que actúan como olefinas son los hidrocarburos olefínicos, que comprenden las mono-olefinas, que tienen un doble enlace por molécula, y las poliolefinas, que tienen más de un doble enlace por molécula. Las mono-olefinas que pueden utilizarse para la alquilación de compuestos aromáticos, en presencia de un catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo preformado de trifluoruro de boro y un fluoruro metálico del grupo del hierro, son normalmente bien gaseosas o bien líquidas, y se incluyen en ellas el etileno, propileno, butano-1, butano-2, isobutileno, pentenos, y olefinas superiores líquidas normalmente, incluyéndose en las últimas varios polímeros olefínicos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono por molécula. También pueden utilizarse cicloolefinas, como el ciclopenteno, ciclohexeno y diversas alquilciclo-olefinas, como el metilciclopenteno y metilciclohexeno, pero, en general, no exactamente en las mismas condiciones de operación que se aplican a las olefinas acíclicas. En los hidrocarburos poliolefínicos utilizables en el procedimiento del presente invento se incluyen las diolefinas conjugadas, como el butadieno e isopreno, así como las diolefinas no conjugadas, y otros hidrocarburos poliolefínicos que contengan más de dos dobles enlaces por molécula.

Quando se desea efectuar la alquilación de los compuestos aromáticos alquilables anteriores, en el



228204

proceso presente por reacción con compuestos que actúan como olefinas diferentes de las olefinas como tales, se prefiere utilizar halogenuros de alquilo capaces de experimentar la deshidrohalogenación en las condiciones en que se opera, formando hidrocarburos olefínicos que contengan por lo menos dos átomos de carbono por molécula. Estos halogenuros de alquilo constituyen un grupo especialmente conveniente de compuestos que actúan como olefinas, mezclados con compuestos aromáticos alquilables en presencia del catalizador del tipo presente, puesto que en la reacción se forma también halogenuro de hidrógeno y favorece la acción del catalizador del presente invento. En todo caso, los hidrocarburos olefínicos y las sustancias antes mencionadas que producen olefinas, se designan aquí como compuestos que actúan como olefinas.

De acuerdo con el procedimiento del presente invento, la alquilación de compuestos aromáticos con producción de compuestos aromáticos de peso molecular superior al de los compuestos introducidos en el proceso, se efectúa en presencia del catalizador antes indicado, a una temperatura desde unos  $-60^{\circ}\text{C}$  o inferior a unos  $300^{\circ}\text{C}$  ó superior, y preferentemente desde  $0^{\circ}\text{C}$  a unos  $200^{\circ}\text{C}$ . La temperatura exacta necesaria para la reacción de alquilación de un compuesto aromático en particular, dependerá de los productos reaccionantes específicos empleados.

La reacción de alquilación se lleva a cabo generalmente desde aproximadamente la presión atmosférica,



228204<sup>31</sup>

5 hasta unos 100 atmósferas y preferentemente a presión su-  
ficiente para mantener los productos reaccionantes y los  
productos formados prácticamente en fase líquida y para  
mantener el complejo como tal, de tal manera que no se  
pierda trifluoruro de boro del mismo. En cuanto al compues-  
to aromático que se somete a la alquilación, es preferible  
que haya presente de dos a diez o más, a veces hasta vein-  
te, proporciones moleculares de compuesto aromático alqui-  
lable por cada proporción molecular de compuesto que actúa  
10 como olefina introducido, particularmente de hidrocarburo  
olefínico. Proporciones moleculares superiores de compuesto  
aromático alquilable a olefina, son especialmente conve-  
nientes cuando la olefina empleada en la alquilación es  
una olefina de peso molecular elevado, generalmente de pun-  
to de ebullición superior al de los pentenos, puesto que  
15 estas olefinas experimentan frecuentemente la despolimeri-  
zación antes, o prácticamente al mismo tiempo, que la al-  
quilación, de tal manera que una proporción molecular de  
tal olefina puede alquilar así dos o más proporciones mo-  
20 leculares de compuesto aromático alquilable. Proporciones  
moleculares superiores de compuesto aromático alquilable,  
a olefina, tienden también a reducir la formación de produc-  
tos polialquilados, ya que en estas condiciones actúa la  
ley de acción de masas. En algunos casos puede ser conve-  
niente mantener o emplear una atmósfera de hidrógeno en la  
25 reacción.

Para transformar los hidrocarburos aromáticos,  
efectuando la alquilación de los mismos mediante el tipo de



228204

5 catalizador aquí descrito, pueden emplearse tanto opera-  
ciones por cargas como continuas. La realización del pro-  
cedimiento admite algunas modificaciones que dependen de  
la fase normal de los constituyentes reaccionantes, del  
10 empleo del catalizador en forma líquida o sólida, por si  
mismo o sobre un soporte y de si se utilizan operaciones  
continuas o por cargas. En una operación por cargas tipo  
patrón, el compuesto aromático que se ha de alquilar, como  
por ejemplo, benceno, se lleva a una temperatura y presión  
dentro del intervalo aproximado especificado, en presencia  
15 de un catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno mez-  
clado con un complejo de trifluoruro de boro y un fluoruro  
de un metal del grupo del hierro, que tenga una concentra-  
ción correspondiente a una actividad suficientemente ele-  
vada, y su alquilación se efectúa mediante la introducción  
gradual a presión de una olefina, como por ejemplo, iso-  
butileno de forma que se consiga el contacto entre cata-  
lizador y compuestos reaccionantes.

20 En otro de los métodos de operar, el compuesto  
aromático puede mezclarse con una olefina a una temperatu-  
ra adecuada, se añade un catalizador que comprende fluoru-  
ro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro  
de boro y un fluoruro metálico del grupo del hierro, como  
el fluoruro ferroso, y se induce la reacción de alquila-  
25 ción por un contacto suficientemente largo con el catali-  
zador. La alquilación puede dejarse progresar hasta esta-  
dos diferentes, dependiendo del tiempo de contacto. En el



228204<sup>31</sup>

5

caso de alquilación de benceno con olefinas normalmente gaseosas, los productos mejores se producen mediante condensación de cantidades equimoleculares de compuestos aromáticos y olefinas. Después de un tratamiento por cargas, el componente fluoruro de hidrógeno del catalizador, se separa de una forma adecuada, como por ejemplo por destilación o eliminación con agua, y la capa o fracción orgánica se separa entonces, por decantación en algunos casos, y se suete al fraccionamiento para obtener los productos de reacción deseados.

10

15

En un tipo de operación continua, un hidrocarburo aromático líquido, como el benceno, que contenga disuelta en él la cantidad necesaria de fluoruro de hidrógeno, puede inyectarse a través de un reactor que contenga el complejo sólido como tal, o impregnado en un soporte adecuado. El compuesto que actua como olefina, puede añadirse a la corriente de compuesto aromático inmediatamente antes de ponerse en contacto esta corriente con el catalizador sólido, o puede introducirse escalonadamente en varios puntos en el lecho de catalizador. También cae dentro de los límites de este invento la adición del componente fluoruro de hidrógeno del catalizador del presente invento, de forma continua o intermitente. En algunos casos, solamente es necesaria una cantidad suficiente de fluoruro de hidrógeno para formar el catalizador deseado in situ con el complejo solido por si mismo o sobre un soporte. En una operación semejante, la co-

20

25



228204

5 corriente de compuesto aromático original, como por ejemplo benceno, puede contener suficiente fluoruro de hidrógeno disuelto para producir el catalizador deseado in situ, y una vez que este catalizador se ha formado in situ, la corriente de compuesto aromático puede utilizarse sin ponerla en contacto previamente o combinarla con fluoruro de hidrógeno. La técnica de los procesos continuos de este tipo general es familiar a los prácticos en materia de alquilación de compuestos aromáticos, y cualquier adición o modificación necesaria de los citados procedimientos generales será más o menos evidente y podrá realizarse sin salirse de los límites del invento.

10 El procedimiento del presente invento se aclarará mediante los ejemplos siguientes.

15 EJEMPLO I

Se preparó un complejo por el método general, colocando 28 g de polvo de hierro y 88 g de fluoruro de hidrógeno anhidro en un autoclave de acero forrado de cobre. El autoclave se calentó a unos 100° C. y se hizo girar durante una media hora, después de lo cual se dejó enfriar y se liberó el hidrógeno formado en la reacción. Se introdujeron entonces en el autoclave a presión 61 g de trifluoruro de boro, haciéndolo girar a continuación durante 20 horas a 23°C. Se obtuvieron 82 g de complejo en forma de un sólido blanco. El análisis del complejo fué el siguiente: calculado para  $FeF_2BF_3$ : 34,6% de hierro, 58,7% de fluor, y 7,6% de boro. El complejo analizado dió: 34,5%



228204

de hierro, 45,9% de flúor y 7,6% de boro. Se observará que existe cierta discrepancia en la determinación del flúor, pero ésto es debido a las dificultades en el análisis de flúor en presencia de boro.

5                   Una mezcla de fluoruro de hidrógeno y el complejo, preparado prácticamente de la forma anterior, se utilizó para la alquilación de tolueno con propileno a temperatura ambiente en un sistema anhidro y prácticamente sin oxígeno. Esta operación se efectuó en un autoclave turbomezclador de un litro. En el autoclave turbomezclador se introdujeron 16 g del complejo y 259 g de tolueno. Después, se añadió con agitación un gramo de fluoruro de hidrógeno anhidro. A continuación, se introdujeron en el autoclave a presión 37 g de propileno, siendo el tiempo necesario para esta adición de una hora aproximadamente. La agitación se continuó durante otros 20 minutos a una temperatura media de 25°C. Al final de este período, el contenido total del autoclave se hizo pasar a un recipiente de cobre aproximadamente a -70°C. que contenía agua (hielo) para disminuir la actividad del fluoruro de hidrógeno. El recipiente de cobre se conectó a trampas con hielo seco y a un medidor del ensayo de humedad. El contenido del recipiente se estabilizó a 30°C. El gas condensable se recogió en trampas con hielo seco. El líquido estabilizado se lavó con agua y después se secó y se destiló en fracciones.

10

15

20

25

De una manera análoga a la descrita anteriormente, se llevó a cabo otra reacción prácticamente con las



228204

mismas cantidades de productos reaccionantes y complejo y en ausencia del fluoruro de hidrógeno añadido. Con objeto de comparar, los resultados de esta operación se resumen en la tabla siguiente, junto con la operación con adición de fluoruro de hidrógeno.

Tabla I

	1	2
Catalizador	HF + $\text{FeF}_2\text{BF}_3$	$\text{FeF}_2\text{BF}_3$
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	25	25
Carga, gramos		
Fluoruro de hidrógeno	1	0
$\text{FeF}_2\text{BF}_3$	16	16
$\text{C}_3\text{H}_6$	37	37
Tolueno	259	259
Condiciones		
Minutos adición $\text{C}_3\text{H}_6$	60	60
Mezclado adicional, min.	20	20
Obtenido, gramos		
$\text{C}_3\text{H}_6$	0	28
Tolueno	174	245
Cimeno y superiores	96	41

Un análisis de 96 g cimeno y superiores indicó que contenía 85 g de cimeno. Estos 85 g de cimeno son equivalentes a un 72% de rendimiento teórico basado sobre el propileno que reacciona, calculándose este rendimiento sin tener en cuenta las pérdidas que puedan haber tenido lugar. El contraste entre las dos operaciones anteriores es muy manifiesto. En presencia de fluoruro de hidrógeno y complejo tiene lugar la alquilación del tolueno. El complejo solo no es catalizador para esta reacción en estas condiciones. Si se lleva a cabo una operación análoga, utilizando un gramo de fluoruro de hidrógeno con las cantidades de productos reaccionantes anteriores, y en ausencia del complejo añadido, tiene lugar la hidrofluoración del propileno con



228204

la pequeña cantidad de fluoruro de hidrógeno. No se observa alquilación.

EJEMPLO II

5 Este ejemplo aclara la alquilación de benceno con etileno en presencia del catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y el complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso. Con objeto de comparar, se llevó a cabo un experimento similar pero en ausencia del complejo añadido.

10 Ambos experimentos se llevaron a cabo prácticamente de la misma forma que se describió anteriormente en el experimento del ejemplo I. En ambos casos, el autoclave turbomezclador de un litro se rodeó de una mezcla de agua y hielo, de tal manera que la temperatura del autoclave fuera aproximadamente 0°C. A partir de los resultados indicados a continuación, se observará que en el experimento en el que está presente el complejo, la temperatura alcanza un máximo de 15 26°C. indicando que tiene lugar una reacción exotérmica. En la tabla siguiente se indican las cantidades de productos reaccionantes y catalizador utilizadas, las condiciones de 20 reacción y los resultados obtenidos.

Tabla II

	3	4
Catalizador	HF + FeF <sub>2</sub> BF <sub>3</sub>	HF
Temperatura, °C	0	0
Carga, gramos		
Benceno	87	87
Nitrobenceno	24	24
Etileno	30	30
Fluoruro de hidrógeno	123	112
FeF <sub>2</sub> BF <sub>3</sub>	20	0
Condiciones		
Minutos para adición		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	32	8

22820431



	3	4
Temp. max. durante adición, °C	26	5
Presión max. obtenida, atm.	0	10,02
Presión final, atm.	0	4,75
Duración, minutos	83	97
Obtenido, gramos		
Etileno	0	14,8
Fluoruro de etilo	5,0	8,7
Benceno	19	50
Etilbenceno	27	19
Di- y trietilbenceno	8	6
Hexa-etilbenceno	14	0

El nitrobenceno se añadió en los experimentos anteriores como diluyente, debiendo ser inerte en las condiciones utilizadas, y debía evitar que el benceno se solidificara a la temperatura de reacción.

Se observa fácilmente que la etilación de benceno tiene lugar en una extensión mayor en presencia del catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y el complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso, que en ausencia total del complejo. La ausencia de hexaetilbenceno en la operación con fluoruro de hidrógeno solo, indica que el catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y el complejo es inesperadamente mucho más poderoso. El hexaetilbenceno se identificó por cristalización del producto sólido, obtenido en la operación, en alcohol etílico, seguido de una determinación del punto de fusión mixto con una muestra verdadera de hexaetilbenceno. El punto de fusión del hexaetilbenceno recristalizado fué 127-128° C. El punto de fusión mixto con la muestra auténtica de hexaetilbenceno fué 127-128°C.

### EJEMPLO III

Este ejemplo aclara la reacción del m-cresol con cloruro de n-butilo en presencia de un catalizador que contiene fluoruro de hidrógeno y un complejo de trifluoruro de boro



228204

y fluoruro ferroso. El complejo se preparó prácticamente del mismo modo descrito en el ejemplo I anterior.

5 Es bien conocido por los prácticos en la materia, que para efectuar la reacción entre un fenol y un cloruro de alquilo normal, utilizando fluoruro de hidrógeno como agente catalítico, son necesarias temperaturas de unos 100° C o superiores. Este experimento se llevó a cabo a una temperatura de 40° C para demostrar el hecho de que la composición catalizadora del presente invento es más poderosa que un catalizador que comprenda fluoruro de hidrógeno solo.

10 En un autoclave turbomezclador de un litro, de acero inoxidable, se introdujeron 54 g de m-cresol, (0,5 moles), 47 g de cloruro de n-butilo (0,5 moles) y 15 g de complejo, se cerró herméticamente y se comenzó la agitación, introduciendo después a presión 146 g de fluoruro de hidrógeno en el autoclave. La mezcla se agitó y se calentó en un baño maria a 40° C. y la agitación y calefacción se continuaron durante un período de 3 horas.

20 Al final de este período, el baño maria se separó y la temperatura de reacción se mantuvo durante otras tres horas mediante una lámpara infrarroja, al final de cuyo período el reactor se enfrió aproximadamente a 1° C. por medio de un baño de hielo. El autoclave se abrió y el producto se recuperó vertiéndolo en hielo sobre enfriado contenido en un recipiente de cobre. Esta mezcla se dejó estar durante la noche. El producto hidrolizado se diluyó en-



228204

tonces con agua y se extrajo con una mezcla de éter y penta-  
no. El extracto se lavó con agua, se secó sobre sulfato só-  
dico, se filtró y se destiló.

5

En la destilación se obtuvieron más de 6 g de  
m-cresol butilado. Este producto hierve de 250° a 255° C.  
aproximadamente y tiene un índice de refracción  $n_D^{20}$  de  
1,5207. En contraste con ello, el índice de refracción ( $n_D^{20}$ )  
del m-cresol es 1,5398.

10

La alquilación tuvo lugar a esta temperatura ba-  
ja, lo que demuestra la posibilidad de operar así y la venta-  
ja del catalizador del presente invento.

EJEMPLO IV

15

Como ya se ha indicado en la descripción, los  
compuestos que actúan como olefinas, con los que pueden reac-  
cionar los compuestos aromáticos según el procedimiento de  
este invento, pueden comprender varios polímero olefínicos  
que tengan de 6 a 18 átomos de carbono por molécula. Tales  
polímeros olefínicos se producen de preferencia en la poli-  
merización de propileno, por ejemplo, con un catalizador for-  
mado saturando un soporte, como tierra de infusorios, con  
ácido ortofosfórico. Estos polímeros de propileno, como es  
bien sabido, son resistentes a la isomerización o ruptura  
durante la reacción con compuestos aromáticos. Por tanto,  
son preferidos a los polímeros de peso molecular semejante  
producidos a partir de isobutileno, los cuales se rompen en  
unidades  $C_4$  durante esta reacción.

20

25

Los polímeros de propileno que contienen de



228204

5 6 a 18 átomos de carbono por molécula hierven prácticamente en el intervalo de 93° a 316° C. Una fracción tetramera de propileno, especialmente preferida, hierve en el intervalo de 171 a 216°C y una fracción pentámera de propileno, especialmente preferida, hierve en el intervalo de 216 a 266°C.

10 Una muestra del complejo, preparada prácticamente como se describió en el ejemplo I se tamizó para separar partículas del tamaño 0,83-1,65 mm. Estas partículas se colocaron entonces en un lecho fijo en un tubo de reacción. Sobre el lecho fijo de complejo mantenido a temperatura ambiente, se hizo pasar entonces una corriente de benceno saturada con fluoruro de hidrógeno, a temperatura ambiente. Después de un período de una hora, esta corriente se mezcló, inmediatamente antes de pasar sobre el lecho de complejo, con  
15 una corriente formada por una mezcla de 60% a 80% en volumen de la mezcla tetramera anterior con un 40% a un 20% de la mezcla pentámera anterior. La relación molar de benceno a polímeros de propileno se mantiene de 4:1 y la velocidad espacial del líquido por hora sobre el lecho fijo se mantiene en  
20 5. De este modo se obtiene la monoalquilación prácticamente completa del benceno, reciclándose de nuevo el exceso de benceno, a través del saturado de fluoruro de hidrógeno, al tubo de reacción para su conversión en alquilato. El alquilato producido de este modo produce un excelente detergente por sulfonación posterior y neutralización con hidróxido sódico.  
25





228204

con un complejo preformado de trifluoruro de boro y un fluoruro de un metal del grupo del hierro.

5 3<sup>a</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que la alquilación de un hidrocarburo aromático con un compuesto que actúa como olefina se efectúa en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo preformado de trifluoruro de boro y un fluoruro de un metal del grupo del hierro.

10 4<sup>a</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 2, en el que se efectúa la alquilación de un fenol con un compuesto que actúa como olefina en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y un fluoruro de un metal del grupo del hierro.

15 5<sup>a</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 3, en el que se efectúa la alquilación de un hidrocarburo bencénico con un hidrocarburo monocolefínico en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo preformado de trifluoruro de boro y un fluoruro de un metal del grupo del hierro.

20 6<sup>a</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el complejo comprende un halogenuro de un metal del grupo del hierro en el estado inferior de valencia.

25 7<sup>a</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 6, en el que el halogenuro metálico en el complejo es fluoruro ferroso.



1956

228204

8<sup>o</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 4 en el que el fenol se alquila con un halo, como de alquilo en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso.

5 9<sup>o</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 4 en el que m-cresol se alquila con cloruro de n-butilo en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso.

10 10<sup>o</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 5 en el que benceno se alquila con etileno en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso.

15 11<sup>o</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 5 en el que tolueno se alquila con propileno en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso.

20 12<sup>o</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 5 en el que un hidrocarburo aromático se alquila con un polímero de propileno producido catalíticamente, que contiene de 6 a 16 átomos de carbono por molécula, en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso.

25 13<sup>o</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 12 en el que la reacción de alquilación se efectúa en presencia de una mezcla prácticamente líquida de una cantidad en peso mayor de fluoruro de hidrógeno y una cantidad en peso menor del complejo, estando el último presente por lo menos en la proporción de un mol por cada 150 moles de fluoruro de hidrógeno.



228234

14º.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones de 1ª a 12 en el que la reacción de alquilación se efectúa en presencia de una mezcla que contiene el complejo en una cantidad mayor en peso que el fluoruro de hidrógeno mientras que el fluoruro de hidrógeno está presente en una proporción por lo menos de medio mol por mol de complejo.

15º.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 12 en el que la reacción de alquilación se efectúa en presencia de un catalizador sólido que consiste esencialmente en fluoruro de hidrógeno anhidro, un complejo de trifluoruro de boro y un fluoruro de un metal del grupo del hierro y un soporte poroso prácticamente inerte, estando presente el citado fluoruro de hidrógeno en el catalizador por lo menos en una proporción de 0,01 moles por mol del citado complejo.

16º.- Un procedimiento de alquilación de un compuesto aromático.

Así y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 JUL 1956  
 P.M.  
 Alberto de Elzabur  
 Por Poder