

AÑO 1959

Expediente núm.



247912

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCION**

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **VEINTE** años, en España

a favor de **UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY,**

de nacionalidad  
norteamericana domiciliado en Des Plaines, Illinois, E.U.A.,

calle de ..... núm. ....

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA ALCOHILACION DE HIDROCARBUROS  
AROMATICOS"

Nº 13526

Agente Sr. Elzaburu

5 MAY. 1959

P.- 18.039

Case 848



247912

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

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 PARA LA ALCOHILACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS".

---

Este invento se refiere a un procedimiento para la alquilación de hidrocarburos aromáticos con compuestos que actúen como olefinas, en presencia de un catalizador de trifluoruro de boro.

5 Uno de los objetos de este invento es producir hidrocarburos aromáticos alquilados y más en particular hidrocarburos alquilbencénicos como el etilbenceno, cumeno, para-diisopropilbenceno y butilbenceno. El etilbenceno se utiliza en grandes cantidades para la fabricación de estireno, uno de los materia-  
10 les de partida para la producción de algunos cauchos sintéticos. El cumeno, que se forma en la reacción del benceno con

247912



propileno, encuentra un empleo considerable para su oxidación dando hidroperóxido de cumeno, compuesto este último que se descompone fácilmente dando fenol y acetona. El para-diisopropilbenceno se utiliza en la fabricación de ácido tereftálico, una de las materias primas para la producción de algunas fibras sintéticas. El procedimiento de este invento permite la obtención de hidrocarburos aromáticos alquilados, que tengan un valor antidetonante elevado y que puedan utilizarse en las gasolinas para motores de automóviles y aviones. Un objeto particular de este invento es la alquilación de hidrocarburos aromáticos con los llamados gases sobrantes de la refinería o corrientes diluidas que contengan olefinas, en los que las concentraciones en olefinas son inferiores a las que pueden utilizarse satisfactoriamente como agentes de alquilación en los procedimientos ya existentes. Estos y otros objetos del invento se indicarán aquí con detalle en lo que sigue formando parte de la memoria adjunta.

Se ha propuesto anteriormente la utilización del trifluoruro de boro como catalizador para la alquilación de hidrocarburos aromáticos con hidrocarburos no saturados. Por ejemplo, Hofmann y Wulff lograron con éxito sustituir el cloruro de aluminio por el trifluoruro de boro como catalizador de las reacciones de condensación de tipo Friedel-Crafts (Patente alemana 513.414, patente inglesa 307.802 y patente francesa 665.812). Los hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, tetralina y naftaleno se han condensado con etileno, propileno, isononileno, y ciclohexeno en presencia de trifluoruro de boro produciéndose los correspondientes mono- y polialquil-derivados. En estos procesos, se han utilizado cantidades bastantes considerables de trifluoruro de boro como catalizador. Análogo-



247912

gamente, la olefina utilizada ha sido pura o esencialmente pura,  
Hasta ahora no se han introducido con éxito ningún procedimien-  
to en el que el contenido en olefina de la corriente gaseosa,  
que se halle más bien diluida en olefinas, se haya consumido  
5 con éxito hasta ser completa. El proceso del presente invento  
hace posible utilizar dichas corrientes gaseosas como agentes  
de alquilación y alcanzar una conversión esencialmente completa  
del contenido en olefinas.

De acuerdo con el presente invento, se producen hidrocar-  
10 buros alquilaromáticos mediante un procedimiento, que compren-  
de la introducción de un hidrocarburo aromático alquilable y  
un compuesto que actúa como olefina, y no más de 0,8 g de tri-  
fluoruro de boro por mol gramo de compuesto que actúa como ole-  
fina en una zona de reacción, reaccionando en ella dicho hidro-  
15 carburo aromático alquilable con dicho compuesto que actúa como  
olefina en presencia del citado trifluoruro de boro y de un óxi-  
do refractario modificado con trifluoruro de boro, recuperando  
el hidrocarburo aromático alquilado de la mezcla de reacción  
resultante.

20 Una forma de realización más específica de este invento  
comprende la introducción de un hidrocarburo bencénico alqui-  
lable, una olefina y no más de 0,8 g de trifluoruro de boro por  
mol gramo de olefina en una zona de reacción que contenga una  
alúmina cristalina casi anhidra, modificada con trifluoruro de  
25 boro, del grupo que consta de gamma-alúmina y teta-alúmina,  
reaccionando el hidrocarburo bencénico con la olefina en la  
zona de reacción en presencia del citado trifluoruro de boro  
y de la mencionada alúmina cristalina modificada con trifluo-  
ruro de boro, y recuperando el hidrocarburo bencénico alquila-  
30 do de la mezcla de reacción resultante.

247912<sup>5</sup>



Una nueva forma específica de realización de este invento comprende la introducción de benceno, una olefina normalmente gaseosa y de 0.001 a 0,8 g de trifluoruro de boro por mol gramo de olefina en una zona de reacción que contenga alúmina cristalina casi anhidra, modificada con trifluoruro de boro, del grupo que consta de gamma-alúmina y teta-alúmina, la reacción de dicho benceno con la citada olefina a una temperatura de 20° a 230°C y a una presión desde la atmosférica a 200 atmósferas, en presencia del citado trifluoruro de boro y de dicha alúmina cristalina modificada por el trifluoruro de boro, y la recuperación del benceno alquilado de la mezcla de reacción resultante.

Hemos descubierto que la alquilación de los hidrocarburos aromáticos con compuestos que actúan como olefinas es extraordinariamente eficaz cuando se introduce el trifluoruro de boro en una cantidad no mayor de 0,8 g por mol gramo de compuesto que actúa como olefina y se pone en contacto con el óxido refractario modificado por el trifluoruro de boro, durante la reacción de alquilación. La cantidad de trifluoruro de boro utilizada puede ser apreciablemente menor de 0,8 g por mol gramo de compuesto que actúe como olefina obteniéndose todavía la conversión del compuesto que actúa como olefina en hidrocarburo alquilaromático, sin embargo, cuando la cantidad de trifluoruro de boro utilizada es mayor de 0,8 g por mol gramo de compuesto que actúe como olefina, empiezan a tener lugar reacciones secundarias que convierten el compuesto que actúa como olefina en otro hidrocarburo diferente del hidrocarburo alquilaromático deseado. Introduciendo el trifluoruro de boro en la zona de reacción en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 0,8 g por mol gramo de compuesto que actúa

247912



como olefina, se obtiene una conversión esencialmente completa del compuesto que actúa como olefina en el hidrocarburo aromático alquilado, aun cuando el compuesto que actúa como olefina se introduzca en la zona de reacción en una concentración  
5 baja, mezclado con materiales inertes, por ejemplo en una corriente gaseosa formada en una extensión del 75-85% de componentes inertes. Por otra parte, hemos descubierto que el empleo del óxido refractario modificado por trifluoruro de boro, junto con las cantidades limitadas del trifluoruro de boro aquí  
10 descritas, da lugar a que se alcance la reacción completa, lo cual no había sido posible hasta la fecha.

El trifluoruro de boro es un gas (punto de ebullición  $-101^{\circ}\text{C}$ , punto de fusión  $-126^{\circ}\text{C}$ ) es fácilmente soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Puede utilizarse, y así  
15 se hace generalmente, por simple burbujeo en la mezcla de reacción o puede utilizarse en forma de solución del gas en un disolvente orgánico como por ejemplo un hidrocarburo aromático. En el presente proceso el trifluoruro de boro puede utilizarse en solución, si bien se prefiere el trifluoruro de boro gaseoso.  
20 so.

El componente sólido del catalizador preferido para su empleo en el presente procedimiento comprende alúmina modificada con trifluoruro de boro. De los diversos tipos de alúmina que pueden modificarse con éxito y satisfactoriamente con  
25 trifluoruro de boro, se ha encontrado que son particularmente apropiadas dos estructuras cristalinas de la alúmina. Estas estructuras cristalinas son la gamma-alúmina y la teta-alúmina. La razón exacta de esta utilidad específica de las dos modificaciones cristalinas de alúmina en el procedimiento de este  
30 invento no se comprende totalmente. Sin embargo, esta utili-

47912<sup>5</sup>



5      dad se supone que está relacionada con el número de grupos hidroxilo residuales sobre la superficie de estas dos modificaciones particulares de la alúmina cristalina, que son formas de alúmina casi anhidras, pero no completamente anhidras. Se ha comprobado, por ejemplo, que el trihidrato de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y la alfa-alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  anhidra) no pueden utilizarse en el procedimiento de este invento del mismo modo que la gamma-alúmina y teta-alúmina antes indicadas. La modificación de la alúmina con trifluoruro de boro puede llevarse a cabo antes de añadir la alúmina en la zona de reacción de alquilación, o bien esta modificación puede realizarse in situ. Por otra parte, esta modificación de la alúmina con trifluoruro de boro puede llevarse a cabo antes de poner en contacto la alúmina modificada con trifluoruro de boro con el hidrocarburo aromático a alquilar y el compuesto que actúa como olefina. La modificación puede llevarse a cabo asimismo en presencia del hidrocarburo aromático a alquilar o en presencia del hidrocarburo aromático a alquilar y del compuesto que actúa como olefina. Evidentemente, existe alguna limitación en el método últimamente mencionado para modificar la alúmina, puesto que la modificación de las alúminas caso anhidras con trifluoruro de boro es una reacción exotérmica y debe tenerse cuidado de conseguir una eliminación adecuada del calor resultante.

10

15

20

25      La modificación de la alúmina se lleva a cabo poniendo en contacto la alúmina prácticamente con un 2% a 50% en peso de trifluoruro de boro, referido a la alúmina. En uno de los modos de operar, la alúmina se coloca en forma de lecho fijo en una zona de reacción, que puede ser la zona de reacción de alquilación, y la cantidad que se desee del trifluoruro de boro se hace pasar a su través bajo presión. En este caso, el trifluo-

30

247912<sup>5</sup>



ruro de boro puede utilizarse en cantidades considerables, o bien puede utilizarse en forma diluida, esto es, diluida con otros gases inertes como por ejemplo hidrógeno, nitrógeno o helio. Este contacto se lleva a cabo normalmente a temperatura ambiente, si bien pueden emplearse temperaturas hasta la que se utiliza para la reacción de alquilación, generalmente menores de 300°C. Con la alúmina a temperatura ambiente, utilizando trifluoruro de boro solo, debe haber un gradiente de temperatura a través del lecho de alúmina durante esta modificación de la alúmina con trifluoruro de boro, que la temperatura de la alúmina aumente aproximadamente de 60° a 150°C ó más en el área del gradiente de temperatura. A medida que disminuye el contenido de trifluoruro de boro de los gases que pasan sobre la alúmina, este aumento de temperatura disminuye también y puede controlarse más fácilmente en dichos casos.

En otro método para la modificación de las gamma- y teta-alúminas antes mencionadas con trifluoruro de boro, la alúmina puede colocarse en forma de lecho fijo en la zona de reacción de alquilación y a continuación ponerse en contacto con el trifluoruro de boro disuelto en el hidrocarburo aromático a alquilar; esta solución se hace pasar sobre la alúmina a la temperatura deseada hasta que suficiente trifluoruro de boro haya modificado la alúmina. Cuando se lleva a cabo el tratamiento de la alúmina en fase gaseosa, se observa que no pasa trifluoruro de boro a través del lecho de alúmina hasta que toda la alúmina se ha modificado por el trifluoruro de boro. Este mismo fenómeno se observa durante la modificación de la alúmina con una solución de trifluoruro de boro en un disolvente formado por un hidrocarburo aromático. Cuando la modificación de la alúmina se consigue utilizando una mezcla de hidrocarburo

247912 - 5



aromático a alquilar, compuesto que actúa como olefina y trifluoruro de boro, el trifluoruro de boro introducido por medio de esta mezcla forma in situ la alúmina modificada con trifluoruro de boro deseada. En este último caso, la actividad de alquilación del sistema es, desde luego, baja inicialmente y aumenta a medida que tiene lugar la modificación completa de la alúmina con el trifluoruro de boro.

El modo exacto por el cual el trifluoruro de boro modifica la alúmina no se conoce bien. Puede ser que la modificación sea consecuencia de formación de complejo del trifluoruro de boro con la alúmina, o puede ser, por otra parte, que el trifluoruro de boro reaccione con los grupos hidroxilo residuales en la superficie de la alúmina. Se ha encontrado que a una temperatura máxima determinada para el tratamiento de la alúmina, utilizando las modificaciones de gamma- o teta-alúmina, tal como se indicó anteriormente, el contenido en trifluoruro de boro de las alúminas tratadas alcanza un máximo que no aumenta haciendo pasar más trifluoruro de boro sobre las mismas. Este contenido máximo de trifluoruro de boro de la alúmina aumenta con la temperatura y con la alúmina específica elegida. Según se indicó anteriormente, el tratamiento de la alúmina se realiza en una forma preferida a una temperatura igual o inmediatamente superior a la temperatura elegida para la reacción de alquilación, de modo que la alúmina no tienda necesariamente a modificarse después por el trifluoruro de boro que se añade en cantidades limitadas en el tratamiento de alquilación y de este modo se consigue más fácilmente el control de la reacción de alquilación del hidrocarburo aromático. En cualquier caso, la alúmina resultante de cualquiera de los tratamientos por trifluoruro de boro anteriormente indicado se designa aquí

247912  
12 - 5



en la memoria y reivindicaciones como alúmina modificada por el trifluoruro de boro.

5 La alúmina no es el único óxido inorgánico que se modifica por el trifluoruro de boro tal como se describió en lo anterior. Pueden prepararse modificaciones de óxidos refractarios distintos de la alúmina con trifluoruro de boro, que conserven prácticamente su contenido en trifluoruro de boro combinado a la temperatura y presión empleadas en la reacción de alquilación, de la manera descrita anteriormente con referencia a la alúmina, a partir de diferentes sustancias como  
10 la sílice, dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de cromo, óxido de cinc, óxido de magnesio, sílice-alúmina, sílice-óxido magnésico, sílice-alúmina-óxido de circonio, óxido de cromo-alúmina, y sílice-óxido de circonio, y más en particular a partir de aquellos óxidos refractarios en el mismo estado muy deshidratado como el de la gamma- y teta-alúmina cristalina aquí descritas. De los óxidos inorgánicos antes indicados, se prefiere la alúmina y, en particular, la alúmina casi anhidra preparada sintéticamente de un grado elevado de pureza,  
15  
20 formada por gamma-alúmina o teta-alúmina.

En presencia de la alúmina modificada por trifluoruro de boro, junto con el trifluoruro de boro en la cantidad necesaria para la catálisis, la reacción de alquilación tiene lugar con facilidad. Cuando la reacción que se desea ha sido  
25 completa, la alúmina modificada con trifluoruro de boro recuperada sale libremente y solamente varía de su color blanco original a un color muy ligeramente amarillo, y su análisis indica un contenido en boro y fluor correspondiente a las cantidades que forman complejos o reaccionan con la alúmina del  
30 modo descrito anteriormente, en las condiciones de temperatura

247912



utilizadas para la reacción.

Los hidrocarburos aromáticos preferidos, utilizables como materias primas en el proceso de este invento, son los aromáticos monocíclicos, llamados hidrocarburos bencénicos, como por ejemplo benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, los 5 etiltoluenos, 1, 2, 3-trimetilbenceno, 1, 2, 4-trimetilbenceno, 1, 3, 5-trimetilbenceno o mesitileno, propilbenceno normal, e isopropilbenceno. Son también apropiados como materiales de partida los hidrocarburos alquilaromáticos de peso molecular 10 superior y se incluyen hidrocarburos aromáticos como los producidos mediante la alquilación de hidrocarburos aromáticos con polímeros de olefinas. Dichos productos se designan frecuentemente en la práctica como alquilatos, e incluyen hexilbenceno, nonilbenceno, dodecilbenceno, pentadecilbenceno, he- 15 xiltolueno, noniltolueno, dodeciltolueno y pentadeciltolueno. A menudo, el alquilato se obtiene en forma de fracción de punto de ebullición elevado en la que el grupo alquilo unido al núcleo aromático varía de tamaño de  $C_9$  a  $C_{16}$  aproximadamente. Otros hidrocarburos aromáticos alquilables apropiados compren- 20 den los que tienen dos o más grupos arilo, como por ejemplo, difenilo, difenilmetano, trifenilo, trifenilmetano, fluoreno y estilbeno. Son ejemplos de otros hidrocarburos aromáticos alquilables, que pueden utilizarse como materiales de partida en el proceso presente, aquellos que contienen anillos bencé- 25 nicos condensados, como el naftaleno, los metilnaftaleno, antraceno, fenantreno, naftaceno, y rubreno. De los hidrocarburos bencénicos preferidos para su empleo como materiales de partida en el proceso de este invento, se prefiere en particular el propio benceno. Son compuestos apropiados que actúan 30 como olefinas o agentes de alquilación que pueden introducirse



247912

en el proceso de este invento los hidrocarburos no saturados, como las monoolefinas, diolefinas, poliolefinas e hidrocarburos acetilénicos, y asimismo los cloruros de alquilo y bromuros de alquilo. Los compuestos que actúan como olefina preferidos son los hidrocarburos olefinicos, que comprenden las monoolefinas que tienen un doble enlace por molécula y las poliolefinas que tienen más de un doble enlace por molécula. Entre las monoolefinas que pueden utilizarse como agentes de alquilación en el proceso presente se incluyen las olefinas normalmente gaseosas, como el etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno e isobutileno, y las olefinas normalmente líquidas como los pentenos y homólogos superiores. Los últimos comprenden diversos polímeros olefinicos que tengan de 6 a 18 átomos de carbono por molécula, como por ejemplo, el trimero, tetrámero y pentámero del propileno y el dimero, trimero y tetrámero del tetrámero y pentámero del propileno y el dimero, trimero y tetrámero del isobutileno. El ciclopenteno, metilciclopenteno, ciclohexano y metilciclohexeno son ejemplos típicos de las cicloolefinas que pueden utilizarse como agentes de alquilación en el proceso presente. Los hidrocarburos poliolefinicos que pueden utilizarse en el proceso de este invento comprenden las diolefinas conjugadas como el butadieno y el isopreno, así como las diolefinas no conjugadas y otros hidrocarburos poliolefinicos que contengan dos o más dobles enlaces por molécula. El acetileno y sus homólogos son también compuestos útiles que actúan como olefinas.

Los compuestos que actúan como olefina, que pueden utilizarse en el presente proceso, comprenden los cloruros de alquilo y bromuros de alquilo, que sean capaces de experimentar la dehidrohalogenación formando hidrocarburos olefinicos y que

247912



contengan por lo menos dos átomos de carbono por molécula. Son ejemplos de dichos compuestos alquílicos el cloruro de etilo, cloruro de propilo normal y de isopropilo, cloruro de butilo normal y de isobutilo, cloruro de butilo secundario y terciario, cloruros de amilo y cloruros de hexilo y los correspondientes bromuros. Debe entenderse que tanto el hidrocarburo aromático alquilable como el compuesto que actúa como olefina, tanto si se utiliza como tal como si se diluye mezclándolo con materiales inertes, se introducen en estado anhidro en la zona de reacción del presente proceso.

Los hidrocarburos olefínicos normalmente gaseosos son compuestos que actúan como olefina o agentes de alquilación particularmente preferidos para su empleo en el procedimiento del presente invento. En una forma específicamente conveniente de realización, el presente proceso, se utiliza para la reacción de olefinas con hidrocarburos aromáticos, cuando estas olefinas se hallan presentes en pequeñas cantidades en las corrientes gaseosas. Así, en contraste con los procedimientos de la práctica antigua, el hidrocarburo olefínico normalmente gaseoso que ha de emplearse en el proceso del presente invento, no necesita ser purificado ni concentrado. Dichos hidrocarburos normalmente gaseosos se encuentran en pequeñas concentraciones en diferentes gases de refinería, en general diluidos con diferentes gases no reactivos como el hidrógeno, nitrógeno, metano, etano y propano. Estas corrientes gaseosas que contienen pequeñas cantidades de hidrocarburo olefínico se obtienen en las refinerías de petróleo a partir de diferentes instalaciones que comprenden instalaciones de crackin térmico, instalaciones de crackin catalítico, instalaciones de reformación térmica, instalaciones de coquización e instalaciones de

2479125



polimerización. Dichas corrientes gaseosas procedentes de las refineries se quemaban a menudo anteriormente por su valor combustible, ya que no se disponia de un proceso económico para su utilización como agentes de alquilación, excepto cuando se efectuaba la concentración de los hidrocarburos olefinicos simultáneamente. Esto es especialmente cierto en los gases de refineries que contengan solamente pequeñas cantidades de etileno. Así, ha sido posible polimerizar catalíticamente propileno y/o varios butenos en los gases de refineria, pero los gases residuales de dichos procesos contienen todavia etileno. En la época anterior a nuestro invento, era necesario purificar y concentrar este etileno o utilizarlo como combustible. Junto con las pequeñas cantidades de hidrocarburos olefinicos como el etileno, propileno y los diferentes butenos, dependiendo de su origen, estos gases de refineria, conocidos como gases residuales, contienen diversas cantidades de nitrógeno, hidrógeno y varios hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos. Así, un gas residual de refineria con etileno puede contener cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno, metano y etano, con el etileno en pequeña proporción; un gas residual de refineria con propileno está formado normalmente en gran parte por propano y contiene el propileno en una pequeña cantidad; y un gas residual de refineria con buteno está formado normalmente en gran parte por butanos y contiene los butenos en pequeñas cantidades. Un análisis típico en moles % de un gas residual de refineria utilizable procedente de una instalación de crackin catalítico es el siguiente: nitrógeno, 4,0%; monóxido de carbono, 0,2%; hidrógeno, 5,4%; metano, 37,8%; etileno, 10,3%; etano, 24,7%; propileno, 6,4%; propano, 10,7%; e hidrocarburos en  $C_4$ , 0,5%. Se observa con facilidad que el



247912

contenido total de olefinas de esta corriente gaseosa es 16,7 moles % y el contenido en etileno es aún inferior, esto es 10,3 moles %. Estas corrientes gaseosas que contienen hidrocarburos olefínicos diluidos o en pequeñas cantidades son agentes de alquilación o compuestos que actúan como olefinas particularmente preferidos para el procedimiento del presente invento. Solamente las olefinas de dichos gases experimentan la reacción en el proceso de este invento y los gases restantes, exentos de hidrocarburos olefínicos, se apartan del proceso. Así, aunque pudiera parecer que la reacción del contenido en olefinas de estos gases con los hidrocarburos aromáticos alquilables no sería mayor que en una reacción conocida, se consigue más de lo que era posible conseguir en la práctica antigua, puesto que se hace innecesaria la purificación y concentración de dichas corrientes gaseosas que contienen olefina mediante el presente invento.

En el procedimiento del presente invento, la alquilación de hidrocarburos aromáticos alquilables se efectúa en presencia del catalizador anteriormente indicado a una temperatura desde 0°C o inferior a 300°C aproximadamente y de preferencia desde unos 20° a unos 230°C. La temperatura de reacción utilizada en realidad dependerá del hidrocarburo aromático alquilable y del compuesto que actúa como olefina empleados. La reacción de alquilación se lleva a cabo normalmente a una presión desde esencialmente la presión atmosférica a unas 200 atmósferas. La presión utilizada se elige normalmente para mantener los hidrocarburos aromáticos alquilables prácticamente en fase líquida. En los intervalos de temperatura y presión anteriores no siempre es posible mantener el compuesto que actúa como olefina en fase líquida. Así, cuando se utiliza un gas residual

247912<sup>5</sup>



de refinería que contenga pequeñas cantidades de etileno, el etileno se disolverá en el hidrocarburo aromático alquilable en fase líquida en la extensión determinada por la temperatura, presión y solubilidad. Sin embargo, una parte del mismo puede estar en fase gaseosa. Cuando sea posible es preferible mantener todos los productos reaccionantes en fase líquida. Es preferible que haya presentes de 2 a 10 ó más, a veces hasta 20, proporciones moleculares de hidrocarburo aromático alquilable por una proporción molecular de compuesto que actúa como olefina introducido con él en la zona de alquilación. Las proporciones moleculares más elevadas de hidrocarburo aromático alquilable a olefina son particularmente convenientes cuando la olefina empleada en la alquilación sea una olefina de peso molecular elevado, que experimente la despolimerización antes o simultáneamente a la alquilación, de modo que una proporción molecular de dicha olefina pueda alquilar dos o más proporciones moleculares del hidrocarburo aromático alquilable. Las proporciones moleculares superiores de hidrocarburo aromático alquilable a olefina tienden asimismo a reducir la formación de productos polialquilados, debido a la actuación de la ley de acción de masas en estas condiciones.

Para la conversión de hidrocarburos aromáticos, efectuando la alquilación de los mismos con el tipo de catalizador aquí descrito, pueden emplearse operaciones continuas o por carga. La realización del proceso admite algunas modificaciones dependiendo de la fase normal de los constituyentes reaccionantes y de si se emplea un funcionamiento continuo o por cargas. En un tipo de operación por cargas, un hidrocarburo aromático a alquilar, por ejemplo benceno, se lleva a una temperatura y presión dentro del intervalo respectivo descrito en presen-

247912



5           cia de gamma-alúmina modificada con trifluoruro de boro y la  
alquilación del benceno se efectúa mediante la introducción  
gradual, bajo presión, de una olefina como el etileno y una  
pequeña cantidad de trifluoruro de boro, de modo que se alcan-  
ce el contacto del catalizador y reactivos y en una cantidad  
tal que la cantidad de trifluoruro de boro utilizada se halle  
en el intervalo de 0,001 a 0,8 g por molécula gramo de olefi-  
na. Después de un periodo de tiempo suficiente a la tempera-  
tura y presión deseadas, los gases, si existen, se dejan es-  
10        capar y el hidrocarburo aromático alquilado se separa de los  
productos de reacción.

15           En otra manera de operar, el hidrocarburo aromático pue-  
de mezclarse con la olefina por debajo de la temperatura de  
reacción, en presencia de suficiente alúmina modificada con  
trifluoruro de boro, se añade trifluoruro de boro para alcan-  
zar una cantidad de 0,001 g a 0,8 g por mol de olefina y se  
inicia la reacción elevando la temperatura, después de lo cual  
se deja tiempo suficiente para una reacción completa de la  
olefina en contacto con el catalizador. Puede dejarse que la  
20        alquilación progrese en diferentes etapas dependiendo del tiempo  
de contacto y proporción de hidrocarburo aromático alquilable  
a olefina.

25           En una operación de tipo por cargas, la cantidad de alú-  
mina modificada con trifluoruro de boro utilizada oscilará  
de 1 a 50% en peso aproximadamente, referido al hidrocarburo  
aromático. Con esta cantidad de alúmina modificada con trifluo-  
ruro de boro, y la cantidad de trifluoruro de boro anterior-  
mente indicada, el tiempo de contacto puede variar de 0,1 a  
unas 25 horas o más. El tiempo de contacto no solamente de-  
30        pende de la cantidad de catalizador utilizada, sino también

247912-5



de la eficacia del mezclado, lográndose tiempos de contacto más cortos al aumentar el mezclado. Después del tratamiento por cargas, el trifluoruro de boro se separa de cualquier forma apropiada, por ejemplo dejándolo escapar o por un lavado con álcali, la capa o fracción orgánica se decanta o filtra de la alúmina modificada con trifluoruro de boro y el producto o fracción orgánica se somete a la separación, por ejemplo por fraccionamiento, para la recuperación del producto de reacción o productos que se deseen.

En un tipo de operación continua, un hidrocarburo aromático líquido, como el benceno, que contenga disuelto en él la cantidad necesaria de trifluoruro de boro, puede introducirse a través de un reactor que contenga un lecho de alúmina sólida modificada con trifluoruro de boro. El compuesto que actúa como olefina puede añadirse a la corriente de hidrocarburo aromático antes de poner en contacto ésta con el lecho de componente sólido del catalizador, o puede introducirse por diversos puntos en el lecho. En este tipo de operación, la velocidad espacial por hora del hidrocarburo aromático reaccionante variará de 0,25 a 20 volúmenes de este producto reaccionante, medido como líquido por volumen de componente sólido del catalizador. Los detalles del proceso continuo de estas características generales son conocidos a los prácticos en la materia de la alquilación de hidrocarburos aromáticos y cualquier adición o modificación necesaria de los procedimientos generales anteriores será más o menos evidente y puede realizarse sin salirse del presente invento. Debe entenderse, sin embargo, que en el funcionamiento continuo del presente proceso el trifluoruro de boro puede introducirse en la zona de reacción de cualquier forma apropiada. En dicha operación continua, por otra

247912



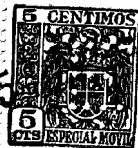
parte, puede ser conveniente a veces variar la introducción de trifluoruro de boro en la zona de reacción o efectuar una introducción periódica de trifluoruro de boro en cantidades dentro de los límites descritos. Una amplia experimentación  
5 ha demostrado que en la alquilación continua de hidrocarburos bencénicos con homólogos de etileno y asimismo con corrientes gaseosas que contengan etileno mezclado con cantidades insignificantes de materiales inertes, la conversión de olefina esencialmente completa por reacción con el hidrocarburo aromá-  
10 tico introducido formando el hidrocarburo alquilado, tiene lugar introduciendo trifluoruro de boro durante una primera parte de la operación en una cantidad considerable, por ejemplo entre 0,01 y 0,8 g de trifluoruro de boro por molécula gramo de olefina, y después continúa durante un periodo de tiempo  
15 considerable interrumpiendo la introducción del trifluoruro de boro. Cuando esta conversión empieza a disminuir, se consigue nuevamente con facilidad suministrando trifluoruro de boro a la zona de reacción.

El procedimiento del presente invento se aclarará por  
20 los ejemplos siguientes que se indican con objeto de servir de ilustración.

#### EJEMPLO I

Este ejemplo aclara el proceso de este invento aplicado a la alquilación de benceno con etileno que contenga diversos  
25 diluyentes inertes. Los experimentos se realizaron en una escala de laboratorio para un paso, formada por bombas de introducción de líquido y gas, tubo de reacción, separador de gas a presión elevada, regulador de presión y sistemas colectorés de líquido y gas. El producto saliente del reactor se recogió  
30 en el separador de presión elevada a la presión del reactor.

247912



El trifluoruro de boro se introdujo medido en el sistema de reacción de forma continua a partir de un recipiente de carga a presión.

5 El tubo de reacción se cargó con tetra-alúmina esencialmente anhídrica preparada a partir de esferas de alúmina sintética de 1,6 mm de diámetro. Las esferas de alúmina se secaron durante 17 horas a 220° C y a continuación se calcinaron a 1200° C durante dos horas. El análisis por difracción con rayos X indicó que el material resultante era esencialmente todo tetra-alúmina. La tetra-alúmina tenía las siguientes propiedades físicas: área superficial, 53 m<sup>2</sup> por gramo; volumen de poro, 0,234 cm<sup>3</sup> por gramo; diámetro de poros, 177 ° A; y densidad aparente, 0,725 g por ml. Se cargaron en el reactor 60 ml (43,5 g) de tetra alúmina.

15 El benceno utilizado en los siguientes experimentos se secó guardándolos sobre cloruro cálcico. La composición de la alimentación de gas residual sintético es la siguiente: 25,2 moles % de nitrógeno, 0,2 moles % de monóxido de carbono, 25,3 moles % de hidrógeno, 27,6 moles % de metano, 21,3 moles % de etileno, y 0,4 moles % de etano. Antes de poner en contacto la tetra-alúmina con los hidrocarburos, el reactor que contenía la tetra-alúmina se comprimió lentamente a 3,4 atmósferas con 6 g de trifluoruro de boro. Durante esta adición inicial de trifluoruro de boro se estableció a través del lecho de alúmina un gradiente de temperatura aumentando desde 25 la temperatura ambiente hasta unos 58° C. El trifluoruro de boro estuvo en contacto con la tetra-alúmina durante un periodo de tiempo de aproximadamente una hora. A continuación, la temperatura de reacción se aumentó a 150° C y la alimentación de etileno se introdujo en el reactor a la presión de 27,2 30

247912-5



atmósferas. Después de esto, se pusieron en marcha las bombas de benceno y etileno, la presión del reactor se aumentó hasta la presión de funcionamiento de 34 atmósferas y se inició la introducción del trifluoruro de boro. Las condiciones de funcionamiento utilizadas comprendían una temperatura de 150°C, una presión de 34 atmósferas, una relación molar de benceno a etileno de 5,5 aproximadamente y una velocidad espacial de benceno líquido por hora de 1,5 aproximadamente. La introducción de trifluoruro de boro varió de 1,5 g por molécula gramo de etileno a 0,20 g por mol de etileno. Las condiciones de funcionamiento utilizadas y los resultados obtenidos en una operación de 210 horas de resumen en la siguiente tabla I:

247912



TABLE I

ALQUILACION DE BENCENO CON GAS RESIDUAL SIMETRICO  
DE GRAD. CAT. EN PRESENCIA DE BF<sub>3</sub>  
Y PENA-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFICADA CON BF<sub>3</sub>

Ensayos	1					2					3					4					5						
	18-45.8	45.8-73.8	73.8-92.8	92.8-116	116-177.4	18-45.8	45.8-73.8	73.8-92.8	92.8-116	116-177.4	18-45.8	45.8-73.8	73.8-92.8	92.8-116	116-177.4	18-45.8	45.8-73.8	73.8-92.8	92.8-116	116-177.4	18-45.8	45.8-73.8	73.8-92.8	92.8-116	116-177.4		
Horas acumuladas																											
Diluyentes en la atm. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>																											
Componente sólido catalizador																											
BF <sub>3</sub> introducido, g/mol E H <sub>4</sub> cargado	1.50	0.88	0.345	0.20	0.54	1.50	0.88	0.345	0.20	0.54	1.50	0.88	0.345	0.20	0.54	1.50	0.88	0.345	0.20	0.54	1.50	0.88	0.345	0.20	0.54		
Relación molar benceno/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.2	5.6	5.5	5.3	5.3	5.2	5.6	5.5	5.3	5.3	5.2	5.6	5.5	5.3	5.3	5.2	5.6	5.5	5.3	5.3	5.2	5.6	5.5	5.3	5.3		
Temperatura °C																											
Presión atmosférica																											
Vel. de carga ml/hr																											
Benceno																											
Corriente de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> a 34 atm a 150°C																											
VEL <sub>H</sub> , Benceno																											
Gas del separador de pres. elevada																											
Mol% N <sub>2</sub>																											
Carga	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	
H <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4	0.2	
CH <sub>4</sub>	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Rendimiento recobrado, peso%	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
Rendimiento producto gms/g C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> cargado	1.73	1.82	1.82	1.82	1.82	1.73	1.82	1.82	1.82	1.82	1.73	1.82	1.82	1.82	1.82	1.73	1.82	1.82	1.82	1.82	1.73	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
Etillbenceno	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
P. ebullición superior	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
Rendimiento producto, gms/gm C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> cargado	1.61	1.35	1.35	1.35	1.35	1.61	1.35	1.35	1.35	1.35	1.61	1.35	1.35	1.35	1.35	1.61	1.35	1.35	1.35	1.35	1.61	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
Etillbenceno, rendimiento final	2.34	2.42	2.42	2.42	2.42	2.34	2.42	2.42	2.42	2.42	2.34	2.42	2.42	2.42	2.42	2.34	2.42	2.42	2.42	2.42	2.34	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42
gms/gm C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	64	64
% del teórico	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	64	64
VEL <sub>H</sub> - Velocidad espacial del líquido por hora	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	62	64	64	64	64	64	64



- 5

247912

En la tabla anterior se observa que con una proporción de adición de trifluoruro de boro de 1,50 g de trifluoruro de boro por gramo mol de etileno, se eliminó todo el etileno del gas introducido. Con esta proporción de adición de trifluoruro de boro, el rendimiento directo de etilbenceno fué de 1,73 g por gramo de etileno introducido. Parte del etileno dió lugar a la formación de dietilbenceno, cuyo rendimiento fué de 0,34 g por gramo de etileno. El etileno que no dió lugar a la formación de hidrocarburos alquil aromáticos se convirtió en etano. En el separador de gas a presión elevada se encontraron aproximadamente 5,0 moles % de etano. Simultáneamente tuvo lugar una reducción considerable en la concentración de hidrógeno. Al pasar del ensayo 1 al ensayo 2, a medida que disminuyó la cantidad de trifluoruro de boro introducida desde 1,50 g de trifluoruro de boro a 0,88 g de trifluoruro de boro por molécula gramo de etileno introducido, se produjo menos etano y se observó un rendimiento mayor de etilbenceno e hidrocarburos alquilaromáticos de punto de ebullición superior. Después, al pasar del ensayo 2 al ensayo 3, la reducción de la cantidad de trifluoruro de boro hasta 0,45 g de trifluoruro de boro por mol de etileno, disminuyó la producción de etano (y aumento el rendimiento de etilbenceno). Al pasar del ensayo 3 al ensayo 4, una nueva reducción del trifluoruro de boro introducido hasta 0,20 g por mol de etileno, redujo el contenido en etano del gas de separador a presión elevada a un valor equivalente a su contenido original en la alimentación, junto con un incremento simultáneo del rendimiento de etilbenceno. El ensayo 5 indica que al cabo de 210 horas de paso, el peso % de etileno que ha reaccionado era todavía 99% y el contenido de

247912



etano en el gas de separador a presión elevada era el mismo que en la alimentación de gas.

5 El análisis infrarrojo de las fracciones de 130-140°C de los productos líquidos indicó el 100% de etilbenceno; no se detectaron otras bandas de absorción debidas a hidrocarburos aromáticos en C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>. El contenido en fluoruros orgánicos de estas fracciones de etilbenceno ascendió a menos de 10 partes por millón. Según se indica en la tabla I, la cantidad de dietilbencenos aumentó con el rendimiento de la fracción de etilbenceno: Estos dietilbencenos pueden reciclarse para conseguir una transferencia de alquilos y aumentar así el rendimiento final en etilbenceno.

15 Estos datos indican que la eliminación completa del etileno de los gases residuales depende de la introducción de trifluoruro de boro. Si se utiliza demasiado trifluoruro de boro, algo de etileno se convierte en etano y se reduce, por tanto, el rendimiento final de etilbenceno. Cuando se introduce en la zona de reacción la corriente gaseosa de 21,4% de concentración de etileno en las mismas condiciones indicadas en este ejemplo, pero sin introducir nada de trifluoruro de boro en la zona de reacción, se forman hidrocarburos aromáticos alquilados sólo en una cantidad despreciable. En las condiciones favorables del ensayo 4, en el que la introducción de trifluoruro de boro fué de 0,20 g por molécula gramo de etileno y en el que se obtuvo un rendimiento de la fracción de etilbenceno de 2,04 g por gramo de etileno cargado, se introdujeron 0,007 g de trifluoruro de boro por gramo de etileno cargado. Esto es equivalente a introducir 0,0034 g de trifluoruro de boro por gramo de etilbenceno producido. Una parte apreciable del trifluoruro de boro introducido puede recu-

247912



perarse del producto saliente del reactor.

La teta-alúmina recuperada al cabo de unas 210 horas de funcionamiento salió libremente y había cambiado su color de blanco a amarillo pálido. Referido al peso de la alúmina  
5 utilizada, el contenido soluble en pentano normal de la alúmina ascendió a 0,52% y el material soluble en eter después de hidrólisis ascendió a 0,10%.

En las condiciones de funcionamiento anteriormente descritas, el consumo de benceno ascendió aproximadamente a 1,2  
10 moles por mol de etilbenceno producido. Este número se refiere a la diferencia entre el benceno introducido y recuperado y, por lo tanto, aumenta la cantidad un pequeño error debido a las pérdidas de benceno en las diversas partes del aparato. Una relación de bencenoetileno más favorable, es decir, de 7  
15 a 10 aproximadamente en vez de la presente de 5, aumenta la monoalquilación y reduce el consumo de benceno. Según se indicó anteriormente, el reciclado de la fracción de polietilbenceno al reactor para la transferencia de alquilo, reduce asimismo el consumo de benceno.

#### 20 EJEMPLO II

Este ejemplo aclara la alquilación de benceno con un gas residual sintético análogo al que se obtiene normalmente de una instalación de cracking catalítico. Este experimento se realizó con un catalizador formado por 0,52 a 0,74 g aproximadamente de trifluoruro de boro por molécula gramo de olefina y en presencia de la gamma-alúmina modificada con trifluoruro de boro. Se utilizó asimismo la instalación descrita en el ejemplo I para el experimento descrito en este ejemplo. El trifluoruro de boro se añadió a los productos reaccionantes  
25 en este ejemplo en forma de mezcla en nitrógeno seco al 15-16%.  
30

247912



El tubo de reacción se cargó con gamma-alúmina preparada a partir de esferas de alúmina de 1,6 mm de diámetro. Las esferas de alúmina se secaron 117 horas a 220°C y se calcinaron a 680°C durante dos horas. El análisis por difracción con rayos X indicó que el material resultante era gamma-alúmina casi anhidra. Esta gamma alúmina tenía las siguientes propiedades físicas: área superficial, 181 m<sup>2</sup> por gramo; volumen de poros, 0,650 cm<sup>3</sup> por gramo; diámetro de poros, 144 Å; y densidad aparente, 0,490 gramos por mililitro. Se introdujeron en el reactor 60 ml (29,4 g) de esta gamma-alúmina.

El benceno utilizado en este experimento se secó sobre cloruro cálcico. La composición del gas residual sintético de alimentación fué la siguiente: dióxido de carbono, 0,1 moles %; nitrógeno, 29,0 moles %; monóxido de carbono, 1,3 moles %; hidrógeno, 18,9 moles %; metano, 35,0 moles %; etileno, 12,0 moles %; etano, 0,5 moles %; propileno, 2,5 moles %; propano, 0,1 mol %; isobutano, 0,1 moles %; y acetileno, 0,5 moles %. Antes de poner en contacto la gamma-alúmina con los hidrocarburos, el reactor que contenía la gamma-alúmina se puso a presión lentamente hasta 3,4 atmósferas con 5 g de trifluoruro de boro. Durante la adición inicial del trifluoruro de boro se estableció a través del lecho de alúmina un gradiente de temperatura, aumentando desde la temperatura ambiente hasta 170°C. El trifluoruro de boro estuvo en contacto con la gamma alúmina durante una hora. A continuación, la temperatura de reacción se aumentó hasta 150°C y comenzó la operación. Las condiciones de funcionamiento utilizadas comprenden una temperatura de 150°C, una presión de 40,8 atmósferas, una relación benceno a olefina de 7,78 y una velocidad espacial del benceno líquido por hora de 1,5 aproximadamente. La introducción de trifluoruro de boro, que

247912-5



se inició inmediatamente antes de añadir los hidrocarburos, varió de 0,52 g a 0,74 g por mol de olefina. Como el gas de alimentación de este ejemplo contenía etileno, propileno y acetileno, la relación hidrocarburo aromático a olefina y la cantidad de trifluoruro de boro introducida tuvo en cuenta esta insaturación total.

El experimento se continuó durante 96,5 horas aproximadamente, durante cuyo tiempo se introdujeron 7.523 g. de benceno. Teniendo en cuenta solamente el contenido en olefinas del gas de alimentación, se introdujeron durante este mismo periodo de tiempo 289,8 g de etileno, 90,4 g de propileno y 11,2 g de acetileno. El peso total de productos reaccionantes introducidos fué de 7.914,4 g. Durante este periodo de funcionamiento de 96,5 horas, el gas que se escapa está libre de hidrocarburos no saturados, en otras palabras, todo el etileno, propileno y acetileno introducidos reaccionaron con el benceno. Durante el periodo de 96,5 horas se recuperaron 7.098 g de productos salientes del reactor en el separador de baja presión y los gases salientes contenían 739 g de benceno, produciendo una recuperación de 7.337 g, precisamente alrededor del 99% del rendimiento.

En el producto saliente de la instalación se ensayó la no saturación encontrándose que tenía un índice de bromo de 5 lo que indica sustancialmente la ausencia de productos de polimerización de olefinas. El etilbenceno se produjo en la cantidad de 2,44 g por gramo de etileno introducido, lo que representa 64,4% del rendimiento teórico referido a un paso.

Se obtuvieron asimismo 0,39 g de dietilbenceno por gramo de etilbenceno introducido. Si este dietilbenceno se recicla durante la alquilación del benceno, el rendimiento final de etilbenceno referido al etileno introducido es de 85,2% de la

247912-5



cantidad teórica. Se produjo cumeno en una cantidad de 2,16 g por gramo de propileno introducido, lo que representa un rendimiento teórico del 75,8%. Se produjeron asimismo 0,10 g de diisopropilbenceno por gramo de propileno introducido. Si esta cantidad de diisopropilbenceno se tiene en cuenta para el reciclado se alcanza un rendimiento final en cumeno del 82,6% de la cantidad teórica. Al mismo tiempo, se produjeron 6,45 g de 1,1-difeniletano por g de acetileno introducido. Esto representa un rendimiento del 93% de la cantidad teórica referida al acetileno.

Los resultados anteriores indican que se producen rendimientos anormalmente elevados de hidrocarburos aromáticos alquilados a partir de gases residuales, mediante la utilización del procedimiento del presente invento en presencia de trifluoruro de boro agregado continuamente en cantidades dentro del intervalo preferido de 0,01 g a 0,8 g por molécula gramo de olefina introducida.

### EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra la alquilación de benceno con una corriente gaseosa diluida, en presencia de 0,1 g aproximadamente de trifluoruro de boro por molécula gramo de olefina. El tubo de reacción estaba relleno nuevamente con gamma-alúmina modificada con trifluoruro de boro. Se utilizó asimismo la misma instalación descrita en el ejemplo I, para llevar a cabo el experimento descrito en este ejemplo. Se añadió trifluoruro de boro a los productos reaccionantes en este ejemplo en forma de mezcla al 3% en nitrógeno seco.

El tubo de reacción se cargó con 60 ml (29,4 g) de la misma gamma-alúmina descrita en el ejemplo II. El benceno utilizado en este experimento se secó sobre cloruro cálcico. La compo-

247912

- 5



sición de la corriente olefínica diluida fué la siguiente: nitrógeno, 83,3 moles %; etileno, 13,5 moles %; propileno, 3,2 moles %. Antes de poner en contacto la gamma-alúmina con los hidrocarburos, el reactor que contenía la gamma-alúmina se puso a presión lentamente hasta 3,4 atmósferas con 5 g de trifluoruro de boro. Se produjo un gradiente de temperaturas a través del lecho de alúmina durante la adición inicial del trifluoruro de boro, alcanzándose un máximo de temperatura en el intervalo de 140-160°C aproximadamente. El trifluoruro de boro estuvo en contacto con la gamma-alúmina durante 1 hora. Entonces, comenzó el suministro de calor al tubo de reacción y se puso en marcha la operación. Las condiciones de funcionamiento utilizadas comprendían una temperatura de 125° C, una presión de 40,8 atmósferas y una relación molar de benceno a olefina de aproximadamente 7:1 en los tres ensayos, y la velocidad espacial del benceno líquido por hora varió de 0,75 a 2,5 aproximadamente. La introducción de trifluoruro de boro que se inició inmediatamente antes de introducir los hidrocarburos, varió de 0,109 a 0,125 g por molécula gramo de olefina.

Un resumen de los tres ensayos realizados con estas velocidades espaciales variables del líquido por hora se presenta en la siguiente tabla II:

TABLA II

ALQUILACION DE BENCENO CON OLEFINAS DILUIDAS CON NITROGENO EN PRESENCIA DE  $BF_3$  Y GAMMA-ALUMINA MODIFICADA CON  $BF_3$

Ensayo	6	7	8
Horas acumuladas	36-68	76-96	108-123
$BF_3$ introducido, g/mol olefina	0.109	0.119	0.125
Relación molar benceno/olefina	6.82	6.75	6.65
VELH de benceno	0.75	1.48	2.47
Carga, g			
Etileno	54.1	67.1	85.7
Propileno	19.2	23.9	30.5
Benceno	1269.6	1561.3	1963.2
Total	1342.9	1652.3	2079.4

247912.3



Recuperado, g			
Olefinas sin reaccionar	0	0	0
Hidrocarburos	1330.2	1649.9	2102.2
Recuperado peso %	99.1	99.9	101.1
Resultados			
Conversión de etileno, %	100	100	100
Conversión de propileno, %	100	100	100
5 Etileno convertido, % recuperado como			
Etilbenceno	73.1	74.0	59.5
Dietilbenceno	19.6	18.4	19.8
Polietilbenceno	7.3	7.6	20.7
Propileno convertido, % recuperado como			
Cumeno	92.7	91.4	92.5
Di- y poli-propilbenceno	7.3	8.6	7.5

10 En cada uno de los ensayos anteriores, el % de recuperación se halla dentro de los errores experimentales. En todos los ensayos se obtuvo la conversión completa de la olefina, si bien se observó un cambio en el tipo de productos producidos al aumentar el tiempo de empleo de la alúmina modificada con trifluoruro de boro junto con un aumento de la introducción de trifluoruro de boro. La conversión, para un paso de etileno a etilbenceno fué aproximadamente 73-74% en el ensayo 6 y 7 a velocidades espaciales del benceno líquido por hora de 0,75 y 1,5, mientras que disminuyó aproximadamente al 60% a medida que aumentó la velocidad espacial y la introducción de trifluoruro de boro. Pueden producirse rendimientos finales elevados en hidrocarburos aromáticos monoalquilados, según se indicó en lo anterior, reciclando los compuestos di- y poli-alquílicos.

25 Los resultados anteriores indicaron una conversión satisfactoria de la olefina de la corriente gaseosa diluida dando hidrocarburos alquil-aromáticos, mediante el procedimiento de este invento, utilizando adiciones más bien pequeñas de trifluoruros de boro y velocidades espaciales del líquido por hora dentro de un margen apropiado para una operación comercial.

EJEMPLO IV

Este ejemplo aclara la alquilación de benceno con etileno

247912<sup>5</sup>



y propileno diluidos con un gas inerte en presencia de alúmina modificada con trifluoruro de boro y cantidades mínimas de trifluoruro de boro añadido. Se utilizó la misma instalación descrita en el ejemplo I para llevar a cabo el experimento descrito en este ejemplo. Como en el ejemplo III, el trifluoruro de boro que se añadió se hizo en forma de mezcla al 3% con nitrógeno seco.

El tubo de reacción se cargó con 30 ml (14,7 g) de otra muestra de la misma gamma-alúmina que se describió en el ejemplo II.

El benceno utilizado en este experimento se secó asimismo sobre cloruro cálcico. La composición de la corriente olefínica diluida utilizada como agente de alquilación para los ensayos 9 a 11, fué la siguiente: nitrógeno, 85,7 moles %; etileno, 11,7 moles %; y propileno, 2,6 moles %. En los ensayos 12 a 14, esta composición varió ligeramente siendo la siguiente: nitrógeno, 85,1 moles %; etileno, 12,0 moles %; y propileno, 2,9 moles %. Antes de poner en contacto la gamma-alúmina con los hidrocarburos, el reactor que contenía la gamma-alúmina se comprimió lentamente hasta 3,4 atmósferas con 2,5 g de trifluoruro de boro. Se estableció un gradiente de temperatura a través del lecho de alúmina durante la adición inicial del trifluoruro de boro y se observó una temperatura máxima de unos 140-160°C. El trifluoruro de boro estuvo en contacto con la gamma-alúmina durante 1 hora. A continuación, comenzó la calefacción del tubo de reacción y la operación se inició. Las condiciones de funcionamiento utilizadas comprendían una temperatura de 125°C, una presión de 40,8 atmósferas, una relación molar benceno a olefina de aproximadamente 8:1 y una velocidad espacial de benceno líquido por hora que varía de 2,5 a 8,0 aproximada-

247912



mente. La introducción de trifluoruro de boro para la operación de alquilación se inició inmediatamente antes de la adición de los hidrocarburos y varió de 0,149 a 0,011 g de trifluoruro de boro por molécula gramo de olefina.

- 5 En la siguiente tabla III se presenta un resumen de seis ensayos realizados con velocidades espaciales del líquido por hora variables y variando la introducción del trifluoruro de boro.



247912

ACTIVACION DE BENCENO CON OLEFINAS DILUIDAS CON NITRO-  
GENO EN PRESENCIA DE BE<sub>3</sub> Y RAMMA-ALUMINA MODIFICADA CON  
BE<sub>3</sub>

TABLA III

	9	10	11	12	13	14
Ensayo:						
Horas acumuladas:	21-61	75-93	101-117	125-141	149-165	173-189
BE <sub>3</sub> introducido, g/mol olefina	0.106	0.149	0.122	0.055	0.025	0.011
Relación molar Benceno/Olefina	7.80	7.76	7.99	7.67	7.60	7.71
VELH, benceno:	2.51	3.98	7.99	7.92	7.93	7.93
Carga, grs.						
Etileno	100.0	71.8	123.9	126.1	127.6	125.4
Propileno	33.3	24.1	41.6	46.5	46.6	46.4
Benzeno	<u>2652.2</u>	<u>1897.4</u>	<u>3374.9</u>	<u>3354.7</u>	<u>3356.0</u>	<u>3357.8</u>
Total	2785.8	1993.3	3540.4	3527.3	3530.2	3529.6
Recuperado, grs.						
Olefina sin reaccionar	0	0.4	1.0	2.0	4.0	2.3
Hidrocarburos	2789.9	2008.5	3559.1	3569.2	3571.4	3564.7
% en peso recuperado	100.1	100.8	100.5	101.2	101.2	101.0
Resultados:						
Conversión de etileno, %	100	99.4	99.2	98.4	99.2	98.2
Conversión de propileno, %	100	100	100	100	100	100
Etileno convertido, % recuperado como:						
Etilbenceno:	60.0	57.1	60.2	62.2	57.4	63.9
Dietilbenceno:	23.0	21.3	18.1	20.3	17.8	19.6
Polietilbenceno:	17.0	21.6	21.7	17.5	24.8	16.5
Propileno convertido, % recuperado como:						
Gumeno	88.5	83.6	92.6	84.8	87.9	85.6
Et- y polipropilbenceno	11.5	16.4	7.4	15.2	12.1	14.4

247912



Los ensayos 9, 10 y 11 demuestran el efecto de aumentar la velocidad espacial con una relación de adición constante de trifluoruro de boro referida a los moles de olefina en la alimentación. Estos ensayos presentan muy poca disminución en la producción de monoetilbenceno al aumentar la velocidad espacial. Esta misma observación puede realizarse asimismo para los rendimientos de cumeno y de hidrocarburos alquilaromáticos di- y poli-alquilados. La recuperación en peso % en cada uno de los ensayos anteriores se hallaba dentro del error experimental, lo cual es cierto para los ensayos 12 a 14 en la tabla.

Según se indicó anteriormente, el análisis de la alimentación de gas en los ensayos 12 a 14 era algo diferente al de los ensayos 9 a 11. El ensayo 12 se diferencia del ensayo 11 en que la introducción de trifluoruro de boro se redujo a la mitad. Se obtuvieron aún resultados esencialmente iguales. En el ensayo 13, la introducción de trifluoruro de boro se redujo de nuevo a la mitad y los resultados permanecen constantes aparentemente. En el ensayo 14, la introducción de trifluoruro de boro se redujo nuevamente a la mitad del ensayo anterior, hasta 0,011 g por molécula gramo de olefina, y el funcionamiento continuó invariable. Esta operación comprende la conversión de olefina de una manera uniforme y la producción de hidrocarburos mono- y dialquilaromáticos esencialmente en las mismas cantidades que con cantidades mayores de trifluoruro de boro. Los rendimientos, referidos al peso % recuperado, en estos tres ensayos, estaban asimismo dentro de los errores experimentales.

Estos y otros diversos resultados experimentales indican que mediante una selección apropiada de una velocidad espacial del líquido por hora inferior de la alimentación de hidrocarburo aromático, se obtienen esencialmente las mismas conversio-

247912



nes que se obtuvieron en los ensayos anteriores, incluso aun-  
que el trifluoruro de boro se suministre continuamente al reac-  
tor en una cantidad tan reducida como 0,001 g por molécula gra-  
mo de olefina. El cualquier caso, los resultados obtenidos me-  
5 diante los ensayos anteriores son extraordinariamente satis-  
factorios y sobrepasan con mucho la extensión en que tiene  
lugar la conversión en hidrocarburos aromáticos alquilados  
que podría obtenerse utilizando corrientes gaseosas, del mis-  
mo bajo contenido olefínico o análogo, directamente como agen-  
tes de alquilación en cualquiera de los procesos usuales para  
10 la producción de hidrocarburos aromáticos alquilados.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los  
Estados Unidos el 18 de Marzo de 1958, bajo el número 722.121,  
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatu-  
15 to sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan  
20 para que sean objeto de esta Patente de Invención en España,  
por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Procedimiento para la alquilación de hidrocarburos  
aromáticos con compuestos que actúen como olefinas en presen-  
cia de un catalizador de trifluoruro de boro, que comprende  
25 la introducción de un hidrocarburo aromático alquilable, un  
compuesto que actúe como olefina y no más de 0,8 g de trifluo-  
ruro de boro por molécula gramo de compuesto que actúa como  
olefina en una zona de reacción, reaccionando en ella dicho  
hidrocarburo aromático alquilable con el citado compuesto que  
30 actúa como olefina en presencia del citado trifluoruro de bo-

247912<sup>5</sup>



ro y de un óxido refractario modificado con trifluoruro de boro, y recuperando el hidrocarburo aromático alquilado de la mezcla de reacción resultante.

5 2º.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que la reacción del hidrocarburo aromático alquilable con el compuesto que actúa como olefina se efectúa en presencia de una alúmina cristalina casi anhidra modificada con trifluoruro de boro, del grupo que consta de gamma-alúmina y tetra-alúmina.

10 3º.- Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2, en el que por lo menos el hidrocarburo aromático alquilable que compone los productos reaccionantes se mantiene en fase líquida en la zona de reacción.

15 4º.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que un hidrocarburo bencénico alquilable, una olefina y no más de 0,8 g de trifluoruro de boro por molécula grano de olefina se introducen en la zona de reacción y el citado hidrocarburo bencénico y olefina se mantienen en dicha zona de reacción en presencia de un exceso de  
20 dicho hidrocarburo bencénico hasta que prácticamente toda la citada olefina ha reaccionado formando hidrocarburos bencénicos alquilados.

25 5º.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un hidrocarburo bencénico, una olefina normalmente gaseosa y de 0,001 a 0,8 g de trifluoruro de boro se introducen en la zona de reacción y se ponen en ella en contacto con el óxido refractario modificado con trifluoruro de boro a una temperatura de 20° a 230°C y una presión desde la presión atmosférica a 200 atmósferas.

30 6º.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindi-

247912



5 cación 5, en el que un hidrocarburo bencénico y una corriente gaseosa formada en gran parte por componentes gaseosos inertes y que contenga una pequeña cantidad por lo menos de una olefina normalmente gaseosa, se introducen continuamente en la zona de reacción que contenga el óxido refractario modificado con trifluoruro de boro, se introducen por lo menos periódicamente en dicha zona de reacción de 0,01 a 0,8 gramos de trifluoruro de boro por molécula gramo de olefina, y los productos resultantes de la reacción de alquilación se apartan continuamente de dicha zona de reacción y se someten después a la separación del hidrocarburo bencénico alquilado.

15 7º.- Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 5 ó 6, en el que benceno, un gas que contenga etileno, como componente olefínico principal mezclado con más del 75% de componentes gaseoso inertes, se introducen en la zona de reacción y se ponen en ella en contacto con alúmina cristalina casi anhidra modificada con trifluoruro de boro, del grupo de la gamma-alúmina y teta-alúmina.

20 8º.- Un procedimiento para la alcohilación de hidrocarburos aromáticos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

25

Madrid, 6 MAY. 1959

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder