

25277E

19 ENE 1960

P.- 18.824

Case 871



252776

REQUERIDA DESCRIPCIÓN

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 PARA LA CONVERSION DE COMPUESTOS ORGANICOS"

Este invento se refiere a un catalizador y a un procedimiento para transformar compuestos orgánicos y más en particular para la condensación de compuestos orgánicos no saturados. Más específicamente, este invento se refiere a un procedimiento para convertir hidrocarburos no saturados en productos más valiosos por reacción con compuestos aromáticos alquilables o por polimerización en presencia de un catalizador de óxido fosfórico sólido.

El reciente incremento de los motores de automóviles con relación de compresión elevada y el consumo creciente

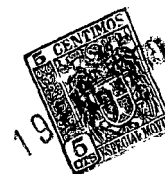
252776



de gasolina de aviación, ha hecho necesaria la utilización de procesos perfeccionados en la industria de refinado de petróleo para la producción de hidrocarburos de propiedades antioxidantes muy elevadas apropiados para su empleo en carburantes para motores de aviación y de automóviles que tengan relaciones de compresión elevadas. El presente invento permite la producción de dichos hidrocarburos con valores antioxidantes elevados mediante la alquilación catalítica de hidrocarburos aromáticos con olefinas y, asimismo, mediante la polimerización de olefinas monofinamente saturadas. Los isoparafinas y, en particular, los isooctanos que se obtienen fácilmente mediante la condensación catalítica de butenos o hidrogenación de los isooctenos resultantes constituyen un componente muy conveniente en los carburantes de motores de aviación y de automóviles de compresión elevada.

Diversos polímeros que pueden obtenerse a partir de hidrocarburos olefínicos, particularmente propileno, se precisan cada vez más como productos intermedios en la fabricación de detergentes y otros productos químicos. Por otra parte, numerosos compuestos aromáticos alquilados, que pueden prepararse mediante la alquilación catalítica, son de utilidad por sí mismos o como productos intermedios en la preparación de plásticos, resinas y otros materiales orgánicos. El etilbenceno, que resulta de la alquilación del benceno con etileno, tiene una gran demanda para su deshidrogenación a estireno, materia prima para la producción de algunos cauchos sintéticos. Otro ejemplo es el de un compuesto aromático como el benceno, que puede alquilarse con un hidrocarburo olefínico como el propileno, formando cumeno, que puede oxidarse a continuación dando el hidroperóxido de cumeno. Este último compuesto pue-

252776



de descomponerse a continuación formando fenol y acetona, com-
puestos que tienen importancia industrial. Por otra parte, un
compuesto aromático como el p-cresol puede alquilarse con iso-
octano formando 1,6-di-t-butil-4-metilfenol, un antioxidante
muy eficaz para evitar el deterioro de las sustancias orgánicas
por el oxígeno.

Se han propuesto numerosos catalizadores para llevar
a cabo las reacciones de condensación y, en particular, ha encon-
trado un amplio uso en la aplicación industrial de estas reac-
ciones un catalizador sólido de ácido fosfórico. Sin embargo,
todos los catalizadores de la práctica anterior tenían por lo
menos una desventaja inherente. Uno de los objetos de este
invento es, por lo tanto, conseguir un catalizador sólido de
ácido fosfórico que pueda utilizarse en sistemas de condensa-
ción como las reacciones anteriormente indicadas de polimeri-
zación y alquilación, evitando las desventajas de los catali-
zadores de la práctica anterior.

Hasta ahora, los catalizadores sólidos de ácido fos-
fórico que se han utilizado en la práctica industrial para
favorecer reacciones de condensación se han preparado mez-
clando un adsorbente silíceo con un ácido fosfórico en pro-
porciones tales que la relación en peso de P_2O_5 a adsorben-
te silíceo del agregado resultante fuese, aproximadamente, 1.
Un agregado semejante se transformaba después en partículas
de una forma determinada y se calcinaba a una temperatura de
unos 250° C a unos 430° C, conteniendo en general el cataliza-
dor calcinado aproximadamente 60 a 65% en peso de P_2O_5 to-
tal. Los catalizadores así formados son catalizadores de con-
densación activos y tienen una resistencia periférica al aplas-
tamiento aceptable (en general, de aproximadamente 4,5 a 10 lb.)



252776

19

cuando se hallan recien preparados, si bien tienen tendencia a deteriorarse durante su empleo volviéndose o perdiendo actividad rápidamente. Con objeto de mantener una elevada actividad de estos catalizadores, ha sido preciso añadir una poca proporción de vapor de agua a la carga reaccionante con objeto de disminuir la pérdida de humedad del catalizador durante su empleo y contrarrestar, así, una deshidratación excesiva del catalizador que da lugar a una disminución de la actividad catalizadora y al depósito sobre el catalizador de materiales hidrocarbonados pesados que tienen el aspecto de alquitrán.

Es un hecho bien conocido que los catalizadores sólidos de ácido fosfórico comerciales tenían muy buena actividad cuando se calcinaban a una temperatura próxima a unos 370° C. sin embargo, estos catalizadores sufren una pérdida muy poco conveniente de su resistencia al aplastamiento durante su empleo. Además, es también bien sabido que temperaturas de calcinación esencialmente superiores, por ejemplo, 460° C, mejoran la resistencia al aplastamiento en una cierta extensión, si bien tienen también una seria desventaja porque esta temperatura de calcinación perjudica gravemente la actividad del catalizador. Se han desarrollado numerosos intentos para obtener catalizadores sólidos de ácido fosfórico más satisfactorios, apartándose de diversas maneras del método de fabricación del catalizador sólido de ácido fosfórico disponible comercialmente hasta ahora, utilizado extensamente. Se ha propuesto, por ejemplo, someter un agregado de un material silíceo y ácido fosfórico del tipo representado por el catalizador sólido de ácido fosfórico comercial a una calcinación a temperatura elevada del orden de 485-595° C, formando así



252776

5 un material calcinado casi inactivo, impregnar este material calcinado con ácido fosfórico y calcinar, a continuación, a una temperatura por debajo de unos 400° C. Se ha propuesto también la obtención de un catalizador sólido de ácido fosfórico a partir de partículas de un material silíceo obteni-
do calcinando a temperaturas del orden de 650-1100° C o más, impregnando estas partículas porosas duras con un ácido fosfórico y calcinando las partículas impregnadas, de preferencia a 300-400° C, con formación de un catalizador que tiene una
10 estabilidad estructural mejorada y, aproximadamente, la misma actividad que el catalizador sólido de ácido fosfórico comercial disponible anteriormente. Sin embargo, ninguna de las muchas variaciones y modificaciones propuestas ha representado una mejora suficiente para sustituir el catalizador sólido de ácido fosfórico comercial extensamente utilizado.

15 Se ha establecido por la práctica que los catalizadores de ácido fosfórico que hayan de poseer una actividad suficiente, una resistencia satisfactoria a la sinterización excesiva y, al mismo tiempo, una estabilidad mecánica mejorada, con relación al catalizador comercial de ácido fosfórico sólido,
20 no pueden obtenerse por el método de fabricación citado inicialmente a partir de una masa pastosa de ácido fosfórico y material silíceo, por ejemplo tierra de infusorios. Sin embargo, hemos descubierto ahora que un catalizador que cumple estas condiciones puede obtenerse a partir de ácidos fosfóricos y materiales silíceos sólidos y que el catalizador conseguido así mediante el presente invento, posee una estabilidad estructural muy satisfactoria y presenta, al mismo tiempo, una
25 actividad excepcionalmente elevada para iniciar reacciones de condensación, en particular la polimerización de hidrocarburos

252776



no saturados y la alquilación de compuestos orgánicos que tengan un átomo de hidrógeno sustituible en un núcleo.

El catalizador de acuerdo con el presente invento se fabrica preparando, a partir de ácido fosfórico y un material silíceo sólido, una mezcla que tenga un contenido en fósforo calculado como P_2O_5 en la proporción de 2,37 a 7,65 partes en peso por parte en peso del material silíceo, calentando esta mezcla hasta que ha adquirido un estado moldeable semisólido y transformando después la mezcla en partículas de forma determinada, completando la preparación del catalizador por calcinación de estas partículas a una temperatura prácticamente en el intervalo de 460 a 760° C. Por otra parte, de acuerdo con el presente invento, el catalizador así fabricado se utiliza para la transformación de compuestos orgánicos mediante reacciones de condensación, como la polimerización de hidrocarburos no saturados y la alquilación de compuestos orgánicos que tengan un átomo de nitrógeno sustituable en un núcleo con un hidrocarbono no saturado o un compuesto que actúe como catalizador del grupo de los cloruros de alquilo, bromuros de alquilo y yoduros de alquilo.

En una forma más específica de realización de este invento, las reacciones de transformación se efectúan en presencia de partículas de catalizador que se han preparado a partir de una mezcla de 25 a 10% en peso del material silíceo sólido y de 75 a 90% en peso de un ácido fosfórico que tenga un contenido en P_2O_5 prácticamente de 79 a 85% en peso, calentando esta mezcla a una temperatura en el intervalo de 95 a 232° C y, de preferencia aproximadamente a 170-180° C antes de su transformación en partículas con forma. Son particularmente

252776



siones desde la atmosférica a unas 100 atmósferas.

Mediante el procedimiento de este invento pueden alquilarse muchos tipos diferentes de compuestos orgánicos. Entre estos tipos de compuestos se encuentran los compuestos aromáticos, incluyendo hidrocarburos aromáticos, fenoles, sales de fenoles, aminas aromáticas, halogenuros aromáticos, cetonas aromáticas y las sales de los ácidos carboxílicos aromáticos. Los compuestos aromáticos preferidos son los hidrocarburos aromáticos, y, en particular, los hidrocarburos aromáticos monocíclicos, éste es, los hidrocarburos bencénicos. Entre los hidrocarburos aromáticos apropiados se incluyen el benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno, o-dietilbenceno, m-dietilbenceno, p-dietilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), o-etiltolueno, p-etiltolueno, n-propilbenceno e isopropilbenceno (cumeno).

Son también apropiados hidrocarburos alquílicos de peso molecular más elevado, como los producidos mediante la alquilación de hidrocarburos aromáticos con polímeros olefínicos. Dichos productos se designan en la práctica como alquilatos y comprenden el hexilbenceno, hexiltolueno, heptilbenceno, heptiltolueno, octilbenceno, nonilbenceno, noniltolueno, decilbenceno y dodecilbenceno. A menudo, dicho alquilato se obtiene como una fracción de punto de ebullición elevado en la que el grupo alquilo unido al hidrocarburo aromático varía de tamaño de C_9 a C_{18} . Otros hidrocarburos aromáticos alquilables apropiados comprenden los que contienen una cadena lateral no saturada como el estireno, viniltolueno, y arilbenceno. Entre otros hidrocarburos aromáticos todavía utilizables que son apropiados se incluyen todavía los de dos o más grupos arilo, como

252776



el difenilmetano, trifenilmetano, fluoreno y estilbena. Son
ejemplos de compuestos aromáticos alquilables apropiados que
contienen núcleos bencénicos condensados el naftaleno, an-
traceno, fenantreno, carbazol, rubreno e indano. El término
"compuesto aromático alquilable", comprende en general los
compuestos aromáticos que contengan un núcleo o anillo es-
table como el que se halla presente en el benceno y que posea
no saturación en el mismo sentido en que existe en el benceno.
Por consiguiente, el término "compuesto aromático" en el sen-
tido en que se utiliza en esta memoria, comprende no sola-
mente compuestos carbocíclicos, sino también compuestos
heterocíclicos que tengan un núcleo estable como la piridi-
na, furano, tiofeno, pirrol y pirazol. Además, los compues-
tos aromáticos que pueden utilizarse en el presente proceso
pueden contener un núcleo carbocíclico y otro heterocíclico,
como se encuentran en el indol y carbazol. Asimismo, los
compuestos aromáticos pueden contener un núcleo bencénico
y un anillo saturado como se encuentran en la tetralina y
en el indano. Los compuestos aromáticos que contienen sus-
tituyentes no hidrocarbonados, que pueden ser alquilados en
el procedimiento de este invento comprenden el fenol, piroca-
tequina, resorcina, pirogalol, anilina, *o*-toluidina, *m*-tolui-
dina, *p*-toluidina, clorobenceno y bromobenceno. Entre los
tipos anteriormente indicados de compuestos alquilables, el
grupo preferido está constituido por los hidrocarburos aro-
máticos. El resto de los compuestos orgánicos alquilables
no son además necesariamente equivalentes, de modo que pue-
den ser necesarias condiciones diferentes de reacción para
hacerlos reaccionar con los agentes de alquilación que se
indican aquí en los que sigue en presencia de los catalizado-



252776

nes de este invento.

Los compuestos orgánicos no saturados que pueden utilizarse como agentes de alquilación y como carga de polimerización, respectivamente, en el presente proceso de condensación son los hidrocarburos no saturados, incluyendo las monoolefinas, diolefinas y poliolefinas. Los compuestos orgánicos no saturados preferidos son los hidrocarburos olefínicos que comprenden las monoolefinas que tienen un doble enlace por molécula y las poliolefinas que tienen más de un doble enlace por molécula. Son ejemplos de estos compuestos las monoolefinas normalmente gaseosas y líquidas, incluyendo el etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, los pentenos, hexenos y olefinas superiores normalmente líquidas, incluyendo estas últimas diversos polímeros olefínicos que tienen de unos 6 a unos 10 átomos de carbono por molécula. Son diolefinas típicas el 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. Son cicloolefinas típicas el ciclopenteno, ciclohexeno, diversas alquilcicloolefinas como el 1,2-diciclohexeno y metilciclohexeno y olefinas policíclicas como el biciclo[2.2.1]-2-hepteno.

También se incluye comprendido dentro de los límites de este invento el que la alquilación de los compuestos alquilables anteriores que contengan un átomo de hidrógeno sustituable puede efectuarse utilizando compuestos que actúan como olefinas que aquí se pretende que quedan incluidos en el término "compuestos orgánicos no saturados" ya que son capaces de producir hidrocarburos olefínicos, o de proporcionar el grupo alquilo en las condiciones elegidas para la reacción de alquilación. Son sustancias típicas promotoras de olefinas que pueden utilizarse los cloruros de alquilo, bromuros de al-

252776



quilo y yoduros de alquilo capaces de experimentar la deshidro-
halogenación formando hidrocarburos olefínicos y que comencian,
por tanto, por lo menos dos átomos de carbono por molecula.
Como ejemplos de dichos halogenuros de alquilo están el clo-
5. cloruro de etilo, cloruro de n-propilo, cloruro de isopropilo,
cloruro de n-butilo, cloruro de isobutilo, cloruro de t-butilo,
los cloruros de amilo, cloruros de hexilo y los correspondien-
tes bromuros y yoduros.

Según se indicó aquí anteriormente, los hidrocarburos
10 olefínicos y en especial los hidrocarburos olefínicos normal-
mente gaseosos son preferidos en particular para ser empleados
como agentes de alquilación y como carga de polimerización,
respectivamente, en el proceso de condensación de acuerdo
con este invento. Este proceso, utilizando el catalizador par-
15 ticular conseguido aquí puede aplicarse con éxito y utilizar-
se para la conversión de hidrocarburos olefínicos cuando dichos
hidrocarburos estén presentes en pequeñas cantidades en las
corrientes gaseosas. Así, en contraste con otros procesos,
los hidrocarburos olefínicos normalmente gaseosos no necesi-
20 tan ser purificados ni concentrados. Dichos hidrocarburos
olefínicos normalmente gaseosos se encuentran en pequeñas con-
centraciones en diversos gases de refinería, normalmente di-
luidos con diversos gases no reactivos como por ejemplo hidro-
25 geno, nitrógeno, metano, etano y propano. Estos gases que con-
tienen pequeñas cantidades de hidrocarburos olefínicos se
obtienen en las refinerías de petróleo de diversas instala-
ciones de la refinería incluyéndose las instalaciones de cra-
cking térmico, instalaciones de cracking catalítico, instala-
ciones de reformación térmica, de coquización y de polimeri-
30 zación. Estos gases de refinerías se queaban antiguamente

252776



5
10
15
20
25
30

debido a su valor combustible, ya que no existía ningún proceso económico para su utilización como agentes de alquilación o compuestos que actúan como olefinas, excepto cuando se lleva a cabo simultáneamente una operación para la concentración de los hidrocarburos olefínicos. Esto es particularmente evidente en los gases de refinería que contienen cantidades relativamente pequeñas de hidrocarburos olefínicos como el etileno. Así, ha sido posible polimerizar catalíticamente propileno y/o diversos butenos en los gases de refinería; sin embargo, los gases residuales de dichos procesos contienen todavía etileno. Estos gases de refinería que contienen pequeñas cantidades de hidrocarburos olefínicos se conocen como gases residuales. Además de contener pequeñas cantidades de hidrocarburos olefínicos como el etileno, propileno y los diferentes butenos, dependiendo de su origen, contienen cantidades variables de nitrógeno, hidrógeno y diversos hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos citados aquí anteriormente. Así, una corriente de etileno residual de refinería puede contener cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno, metano y etano con etileno en pequeña proporción, mientras que una corriente de propileno residual de refinería está diluida normalmente con propano y contiene el propileno en pequeñas cantidades. Asimismo, una corriente de buteno residual está diluida normalmente con butanos y contiene butileno en pequeñas cantidades. Un análisis típico en moles por ciento de un gas residual de refinería utilizable, procedente de una instalación de cracking catalítico es el siguiente: nitrógeno, 4,0%; monóxido de carbono, 0,2%; hidrógeno, 5,4%; metano, 37,0%; etileno, 10,3%; etano, 24,7%; propileno, 6,4%; propano, 10,7% e hidrocarburos C_4 , 0,5%. Se observará fácilmente que el contenido total de olefinas de esta

25 2776



5 corriente gaseosa es solamente 16,7 moles por ciento. Estos gases que contienen hidrocarburos olefínicos en pequeña cantidad o diluidos pueden utilizarse como agentes de alquilación o compuestos que actúan como olefina en el presente proceso de condensación, ya que las olefinas de dichos gases darán lugar a la reacción, mientras que el resto de los componentes se eliminará del proceso. Por lo tanto, mediante el empleo del catalizador particular introducido aquí como catalizador de condensación es evidente que un proceso de alquilación para la preparación de compuestos como el etilbenceno, cumeno, cimeno y diisopropilbenceno puede llevarse a cabo de un modo más económico de lo que era posible hasta ahora con catalizadores sólidos de ácido fosfórico.

10 El catalizador proporcionado por el presente invento se produce con una proporción mayor de ácido fosfórico a material silíceo en la mezcla antes de la calcinación, así como con temperaturas de calcinación superiores a la proporción y temperaturas de calcinación empleadas hasta ahora para producir catalizadores sólidos de ácido fosfórico comerciales a partir de mezclas que se transformen después en partículas y se calcinen posteriormente. Las temperaturas de calcinación utilizadas hasta ahora para producir catalizadores comerciales sólidos de ácido fosfórico no sobrepasan los 425° C, excepto en aquellos casos en que el agregado calcinado se someta a un tratamiento posterior por vapor, en cuyo caso la temperatura de calcinación alcanza un máximo de 455 a 510° C, después de lo cual, el agregado calcinado se trata con vapor a una temperatura de unos 230° a unos 290° C. Para la fabricación del catalizador de este invento se utiliza una temperatura de 15 20 25 30 calcinación desde unos 460° a unos 760° C y, de preferencia,

252776

1946



una temperatura de calcinación desde unos 530° a unos 675° C. El tratamiento de calcinación se lleva a cabo asimismo en un periodo de tiempo de unas 0,25 a unas 8 horas, mientras que en la preparación del catalizador anterior, las partículas obtenidas a partir de una mezcla que tenía una relación en peso de P_2O_5 a adsorbente silíceo de, aproximadamente, 2, precisaba un tratamiento de calcinación apreciablemente más largo en el intervalo de 1 a 60 horas aproximadamente a una temperatura hasta unos 425° C. La actividad extraordinariamente elevada y la gran estabilidad mecánica que presenta el presente catalizador durante su empleo en este proceso se presentará con mayor detalle en los ejemplos que se indican más adelante.

Los ácidos fosfóricos utilizados para la producción del presente catalizador son aquellos en los que el fósforo tiene una valencia de 5 e incluyen el ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico, ácido tetrafosfórico, ácido hexametrafosfórico así como mezclas de estos ácidos fosfóricos. Sin embargo, debido a que son más convenientes para las operaciones de mezclado y calcinación, es preferible, en general, emplear los ácidos fosfóricos superiores, ésto es, los que tengan una proporción relativamente elevada de P_2O_5 a agua combinada. Esto no quiere decir, sin embargo, que los diferentes ácidos que pueden emplearse en este proceso produzcan catalizadores que tengan efectos idénticos sobre una determinada reacción orgánica, ya que cada uno de los catalizadores producidos a partir de ácidos diferentes y por un procedimiento ligeramente modificado tendrá su acción propia característica.

Si se utiliza ácido ortofosfórico como ingrediente principal, se puede partir de diferentes concentraciones de la solución acuosa, por ejemplo, puede emplearse ácido que contenga



25 2776

de un 75 a un 100% de H_3PO_4 ó ácido ortofosfórico que contenga algo de pentóxido de fósforo libre. Así, el ortoácido puede contener un porcentaje definido del piroácido que corresponde a la fase primaria de deshidratación del ácido ortofosfórico. En estos intervalos de concentración, los ácidos serán líquidos de viscosidades variables y estos líquidos se mezclan fácilmente con materiales adsorbentes. En la práctica se ha encontrado que el ácido pirofosfórico, que responde a la fórmula $H_4P_2O_7$, puede incorporarse a adsorbentes silíceos a una temperatura algo superior al punto de fusión (es decir, a 61° C) y que el período de calefacción a que se someten las mezclas de piroácido-adsorbente pueden ser diferentes de las utilizadas cuando se emplea el ortoácido.

El ácido trifosfórico, que puede representarse por la fórmula $H_5P_3O_{10}$ puede también emplearse como materia prima para la preparación de estos catalizadores. Las mezclas necesarias en la fabricación del presente catalizador pueden prepararse, asimismo, a partir del material silíceo mencionado aquí y de una mezcla de ácido fosfórico que contenga ácido ortofosfórico, pirofosfórico, trifosfórico y otros ácidos polifosfóricos.

Otro ácido del fósforo que puede emplearse en la fabricación del presente catalizador es el ácido tetrafosfórico. Tiene la fórmula general $H_6P_4O_{13}$, que corresponde a la fórmula $3H_2O \cdot 2P_2O_5$, que a su vez puede considerarse como el ácido resultante cuando cuatro moléculas de ácido ortofosfórico H_3PO_4 pierden tres moléculas de agua. El ácido tetrafosfórico puede fabricarse mediante la deshidratación gradual y controlada calentando el ácido ortofosfórico o ácido pirofosfórico o añadiendo pentóxido de fósforo a estos ácidos en cantidades adecuadas.

25 2776



1921

5 Cuando se sigue este último procedimiento, se añade gradual-
mente anhídrido fosfórico hasta que la cantidad ascienda al
520% en peso del agua total presente. Después de un período
considerable de tiempo de reposo a temperatura ordinaria, los
cristales del ácido tetrafosfórico se separan del líquido vis-
coso y se encuentra que estos cristales funden aproximadamen-
te a 34° C y tienen un peso específico de 1,1886 a una tempe-
ratura de 15° C. Sin embargo, no es necesario cristalizar el
10 ácido tetrafosfórico antes de emplearlo en la preparación del
catalizador sólido presente puesto que la mezcla de ácido te-
trafosfórico bruta puede incorporarse directamente al material
silíceo.

15 También puede utilizarse una mezcla de ácido fosfóri-
co que se designa generalmente como ácido polifosfórico y se
ha encontrado particularmente conveniente. El ácido polifos-
fórico se forma calentando ácido ortofosfórico o ácido piro-
fosfórico o mezclas de los mismos en una instalación apropia-
da, como por ejemplo bandejas revestidas de carbón calentadas
por gases de combustión u otros medios apropiados, produciendo
20 una mezcla de ácido fosfórico que da, en general, un análisis
de aproximadamente 79 a 85% en peso de P_2O_5 . Una mezcla líqui-
da semejante de ácidos fosfóricos con un contenido del 79,5%
de P_2O_5 se encontró, por análisis, que contenía 24,5% de áci-
do ortofosfórico (H_3PO_4), 45,2% de ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$)
25 26,0% de ácido trifosfórico ($H_5P_3O_{10}$) y 4,3% en peso de áci-
dos fosfóricos no identificados. Otra mezcla de ácidos polifos-
fóricos algo más concentrada que la que se acaba de indicar
y que tiene un contenido de P_2O_5 del 84% en peso, se encontró
por análisis que contenía aproximadamente 57% en peso de ácido
30 trifosfórico ($H_5P_3O_{10}$), 17% en peso de ácido hexametafosfórico

25 2776



$(\text{HPO}_3)_6$, 11% de ácido pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), 5% en peso de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) y 10% en peso de ácidos fosfóricos no identificados.

5 Los materiales silíceos sólidos que pueden emplearse como adsorbentes o soportes de los ácidos fosfóricos para la preparación de la mezcla que ha de transformarse después en partículas calcinadas se dividen fundamentalmente en dos tipos. El primer tipo comprende materiales predominantemente de carácter silíceo y comprenden las tierras de diatomeas, 10 kieselgur, y sílice porosa preparada artificialmente. Son materiales silíceos típicos de este grupo las diatomitas, como las conocidas con los nombres comerciales de "Celite", "Dicalite 1" y "Dicalite 2", que son kieselgurs naturales que se han secado por calefacción a una temperatura en el intervalo de 15 unos 205 a unos 370° C y comprende un 90% de sílice, siendo el resto diversos óxido metálicos y, aproximadamente, 3,7% de pérdida por ignición. El segundo tipo de materiales que puede emplearse solos o mezclados con el primer tipo comprende, en general, determinados silicatos del grupo de los silicatos de 20 aluminio e incluyen sustancias naturales como las diversas tierras de batán y arcillas como la bentonita, montmorillonita, arcillas tratadas con ácidos y similares. Cada uno de los adsorbentes o materiales soporte que pueden utilizarse ejercerá su propia influencia específica sobre la eficacia neta del 25 agregado catalizador que no será necesariamente idéntica a la de los otros términos del grupo.

30 Para la producción de los agregados catalizadores que se utilizan en el presente invento, el ácido fosfórico y el sólido silíceo se mezclan a una temperatura desde unos 10° a unos 232° C y, de preferencia, a una temperatura de unos 95 a

25 2776



unos 180° C, formando un agregado intermedio que contiene el ácido mezclado íntimamente con el material silíceo finamente dividido. Así, se han obtenido resultados satisfactorios calentando ácido polifosfórico (84% de contenido en P_2O_5) a una temperatura de unos 170° C y mezclando después este ácido caliente con tierra de diatomeas que haya estado previamente a temperatura ambiente. El ácido polifosfórico y la tierra de diatomeas forman un agregado en que la relación en peso de pentóxido de fósforo al adsorbente de tierra de diatomeas es de 3,0 a 7,5 aproximadamente. Este agregado tiene un aspecto ligeramente húmedo o casi seco, pero se vuelve plástico cuando se somete a una presión en un aparato de embutido de tipo prensa hidráulica o tipo barrena en el que se da al agregado posteriormente forma de trozos que se cortan dando partículas. El agregado resultante, mientras está aún caliente, se embute a través de una matriz precalentada a una temperatura de unos 170° C. Las partículas embutidas se calcinan a continuación calentándolas al aire, nitrógeno, gases de combustión u otro gas inerte a una temperatura desde unos 460 a unos 760° C, y de preferencia, a una temperatura de unos 530° a unos 675° C durante un periodo de tiempo de 0,25 a 8 horas aproximadamente, y de preferencia, de 0,5 a 2 horas aproximadamente, formando el material catalítico final prácticamente granular.

El proceso de condensación que utiliza el catalizador particular propuesto en este invento puede llevarse a cabo de cualquier modo adecuado y puede comprender una operación por carga o de tipo continuo. Cuando se utiliza una operación de alquilación por cargas, una cierta cantidad de los materiales de partida, es decir, el compuesto orgánico alquilable por ejemplo un hidrocarburo aromático y el agente

25 2776



alquilante se colocan en un aparato de condensación apropiado, por ejemplo, un autoclave rotatorio o un matraz de alquilación junto con las partículas del catalizador, cuya fabricación se ha completado calcinando a una temperatura en el intervalo de unos 460° a unos 760° C. El aparato se cierra herméticamente y se calienta a la temperatura deseada que puede hallarse en el intervalo desde la temperatura ordinaria a unos 400° C. Además, el proceso puede llevarse a cabo a presiones que oscilan desde la presión atmosférica a unas 100 atmósferas o más. Sin embargo, la presión no parece ser una variable crítica ya que el proceso puede realizarse en fase líquida o fase de vapor. Así, la presión utilizada puede elegirse de modo que se obtenga la máxima ventaja desde el punto de vista económico y de estabilidad de los reactivos particulares que se introduzcan en el proceso en las necesarias condiciones de tratamiento. Al cabo de un período de tiempo predeterminado, el aparato y el contenido del mismo se dejan enfriar a la temperatura ambiente, se elimina el exceso de presión existente y el producto de reacción deseado, que comprende el compuesto aromático alquilado, se separa del catalizador por los medios usuales como filtración, se separa después de los posibles materiales de partida sin reaccionar y se recupera por los medios usuales, como por ejemplo por destilación fraccionada o cristalización.

El proceso de este invento puede efectuarse asimismo en una operación de tipo continuo. El catalizador sólido de ácido fosfórico del tipo particular propuesto en este invento es esencialmente apropiado para su empleo en una operación del tipo de lecho fijo. En este tipo de operación, el catalizador se dispone en forma de lecho fijo en una zona de reac-

25 2776



ción, que puede comprender un recipiente sin relleno o un tubo de reacción o que puede estar recubierta de un material de relleno adsorbente como la bauxita deshidratada, ladrillos refractarios, alúmina y similares. La zona de reacción se mantiene en las condiciones de tratamiento apropiadas de temperatura y presión, mientras que los productos reaccionantes, que en el caso de un tratamiento de alquilación comprenden el compuesto orgánico alquilable y el agente de alquilación, se introducen continuamente en la misma a través de conductos separados o, si se desea, los productos reaccionantes pueden mezclarse antes de entrar en la zona de reacción e introducirse en la misma en forma de corriente única. Para llevar a cabo el proceso de este invento en una operación de tipo continuo, las velocidades espaciales del líquido por hora (el volumen de hidrocarburo, medido como líquido, introducido en el reactor por volumen de catalizador por hora) pueden variar en un intervalo relativamente amplio desde 0,1 a 20 aproximadamente o más, siendo el intervalo preferido de 0,1 a 10 aproximadamente. El producto de reacción deseado se aparta en forma continua de la zona de reacción, se separa del producto saliente del reactor y se purifica por los sistemas usuales mientras que los componentes que no han reaccionado existentes en el producto saliente pueden reciclarse a la zona de reacción formando parte del material de alimentación.

Otros tipos continuos de funcionamiento que pueden utilizarse en este proceso comprenden la operación de tipo lecho compacto móvil, en la que el lecho de catalizador y los productos reaccionantes pasan paralelamente o en contracorriente a la zona de reacción, el proceso de tipo suspensión en el que el catalizador se lleva a la zona de reacción

25 2776



5 en forma de suspensión en uno de los reaccionantes y, si el agente alquilante o la carga de polimerización se halla en forma gaseosa, el proceso de tipo fluidizado, en el que el catalizador se mantiene en un estado turbulento en condiciones en que se halle impedida la sedimentación en la zona de reacción.

10 Los siguientes ejemplos se indican para aclarar el proceso del presente invento y las ventajas del catalizador del mismo en relación a los catalizadores que caen fuera de los límites de este invento.

EJEMPLO I

15 Se preparó una cierta cantidad del catalizador sólido de ácido fosfórico deseado (catalizador A), agitando 43,2 g de una tierra de diatomeas conocida en el mercado con el nombre de "Celite FC" con 160 g de ácido polifosfórico (83,5% de P_2O_5) que se había precalentado durante 20 minutos a 170°C. Después de mezclarlo durante 5 minutos, el agregado resultante se calentó en un horno a 170°C durante un periodo de aproximadamente 30 minutos. Después de transcurridos 10 minutos de este periodo de 30 minutos, el agregado se agitó cada 5 minutos. Antes de colocarlo en el horno, el agregado era una masa plástica, húmeda, que permaneció prácticamente inalterada en su aspecto y consistencia durante 25 del periodo de 30 minutos en el horno. Sin embargo, durante los últimos 5 minutos del periodo de secado, cambió de aspecto dando una masa endurecida del agregado. El agregado endurecido se sacó del horno y se embutió en una prensa hidráulica por una matriz que había sido precalentada a una temperatura de 170°C. La masa embutida en forma de cable se cortó dando píldoras que se calentaron, a 30 continuación, durante una hora a 170°C, después de lo cual se



25 2776

calcinaron en un horno de mufla durante una hora a 560° C.

El catalizador así preparado se utilizó para la alquilación de benceno con etileno del siguiente modo:

En un reactor con camisa que contenía 193 g del catalizador A preparado de la manera anterior se introdujo benceno y un gas de alimentación formado por una mezcla sintética que contenía etileno, é tano y metano. Las condiciones a las que tuvo lugar la reacción fueron: una presión de 63 atmósferas, una velocidad espacial del líquido por hora de 0,75, una relación molar de benceno/etileno de 10 aproximadamente, una temperatura de 290° C y 0,26 moles por ciento de agua en la alimentación combinada. Las operaciones se llevaron a cabo durante periodos de 22, 22 y 48 horas, respectivamente. El análisis de la alimentación y gases salientes por espectrometría de masa indicó que la conversión de etileno era prácticamente completa. Los productos líquidos brutos se destilaron fraccionadamente y las fracciones deseadas se sometieron a un análisis en el infrarrojo que indicó que el 85 a 88% del etileno transformado, o el 93 a 95% del benceno transformado, se encontraban en forma de etilbenceno. Los resultados de estas operaciones se presentan en la tabla I a continuación.

TABLA I

	% de etileno convertido	99	99	97
25	% de etileno convertido que se halla en forma de etilbenceno	85.1	88.1	87.9
	Productos aromáticos superiores	14.9	11.9	12.1
	Total	100.0	100.0	100.0
	% de benceno convertido que se halla en forma de etilbenceno	93.0	94.3	94.5
	Productos aromáticos superiores	7.0	5.7	5.5
30	Total	100.0	100.0	100.0

25 2776



Se llevaron a cabo dos operaciones más utilizando condiciones semejantes con una excepción, a saber, que las operaciones se llevaron a cabo a una temperatura de 315° C; los resultados de estas dos operaciones se presentan en la tabla II.

TABLA II

% de etileno convertido	98	98
% de etileno convertido que se halla como etilbenceno	85.6	86.1
10 Productos aromáticos superiores	14.4	13.9
Total	100.0	100.0
% de benceno convertido que se halla como etilbenceno	93.0	93.2
Productos aromáticos superiores	7.0	6.8
Total	100.0	100.0

15 Después de utilizar el catalizador durante un periodo total de 123 horas, se analizó encontrándose que tenía un aumento de P_2O_5 libre de 12,2% a 16,7%, mientras que el P_2O_5 valorable total fué de 58,0% a 56,9%.

20 Como ejemplo de las ventajas de utilizar el catalizador A, se repitió el experimento anterior utilizando un catalizador de ácido fosfórico sólido (catalizador B) que contenía un 75% de ácido fosfórico y que había sido calcinado a una temperatura más baja, es decir 310-360° C y que, por lo tanto, no estaba de acuerdo con el presente invento. El benceno se introdujo en el reactor con camisa que contenía 185 g de catali-
 25 zador B. El gas de alimentación que estaba formado por la mezcla sintética de etileno, etano y metano se introdujo también en el mismo. Las condiciones fueron análogas a las indicadas anteriormente, es decir, una presión de 63 atmósferas, una velocidad espacial del líquido por hora de 0,75, una relación molar
 30



25 2776

benceno/etileno de aproximadamente 10,8, una humedad de 0,26 moles por ciento en la alimentación combinada y una temperatura de 290° C. Las operaciones se llevaron a cabo durante períodos de 12, 24, 24 y 23 horas. Los resultados de estas operaciones se indican a continuación en la tabla III.

TABLA III

	% de etileno transformado	86.6	86.7	86.7	87.2
	% de etileno transformado que se encuentra como etilbenceno	87.31	88.39	89.15	88.09
10	% de benceno transformado que se encuentra como etilbenceno	94.10	94.43	95.03	94.33

Por lo tanto, es evidente que el catalizador A, que está de acuerdo con el presente invento, presenta una mayor capacidad para la transformación del etileno que el catalizador B.

EJEMPLO II

Se llevó a cabo otro experimento en el que la alimentación estaba formada por un gas análogo a los gases residuales de una instalación de cracking. Este gas era una mezcla sintética de etileno, nitrógeno, hidrógeno y metano, siendo el contenido de etileno de unos 12 moles por ciento. La alimentación de producto aromático estaba formada por un benceno exento de tiofeno y en la primera parte del experimento esa alimentación contenía aproximadamente 0,4% en peso de alcohol isopropílico que proporcionaba agua de hidratación para el catalizador. Las condiciones en las que se realizó el experimento fueron una presión de aproximadamente 65 atmósferas, una temperatura que oscilaba de unos 290° C al principio a unos 315° C al final de la operación, una velocidad espacial del líquido por hora de 0,57 y una relación molar de benceno a olefina total de, aproximadamente, 8. El catalizador se preparó de la manera in-

25 2776

19



5 dicada anteriormente en el ejemplo I, (catalizador A), ésto es, se preparó una mezcla que contenía aproximadamente 80% de ácido polifosfórico y 20% de Celite FC, la mezcla se secó y a continuación se embutió, el producto embutido se cortó en forma de partículas y éstas se calcinaron durante una hora a 560°C. Los resultados de este experimento, que fué un ensayo durante 580 horas, del catalizador con respecto a la actividad, estabilidad, distribución del producto y calidad del catalizador se indican a continuación en la tabla IV.

Catalizador
 Edad en horas al:
 principio del período 6 125 243 248 268 372 388 468 484
 final del período 125 243 268 268 364 388 450 484 580
 Cotas % de agua (eliminación combinada) 0,25 0,02 0,006

Temperatura del catalizador ° C. 290 294 317 317 317 317 316 318 318

% Etileno transformado (valor medio) 77.4 72.8 82.6 83.3 85.5 87.8 90.0 90.0 90.0
 % Propileno transformado 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0

% Etileno transformado que se halla como:

Etilbenceno 81.5 82.9 83.4 83.4 85.0 85.0 91.2 91.2
 s-Etilbenceno 1.5 1.5 1.4 1.4 1.3 1.3 0.7 0.7
 Dietilbencenos 14.1 11.3 10.5 10.5 9.2 9.2 3.1 3.1
 Cotas, calculado como dietilbencenos 4.4 4.3 4.7 4.7 4.5 4.5 5.0 5.0
 Total 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0

% Propileno transformado, en forma de:
 Cumeno 100.0 99.7 98.6 98.6 100.0 100.0
 α-metilestireno 0.3 0.3 1.4 1.4 0.0 0.0

Total 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0

%Benceno transformado, en forma de:

Tolueno 0.2 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1
 Etilbenceno 84.8 85.7 86.9 86.9 91.9 91.9 95.3 95.3
 Cumeno 5.4 5.4 4.4 4.4 4.4 4.4 2.6 2.6
 α-Dietilestireno 0.8 0.8 0.7 0.7 0.7 0.7 0.4 0.4
 s-Etilbencenos 7.3 5.8 5.4 5.4 4.9 4.9 1.6 1.6
 Dietilbencenos 2.3 2.2 2.5 2.5 2.4 2.4 2.6 2.6
 Cotas 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0

Total 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0 100.0

252776

18 EN



25 2776

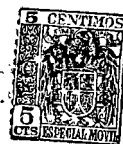


La alimentación de líquido durante el periodo de tratamiento de 372 a 580 horas estaba formada por benceno puro sin que hubiese presente nada de alcohol isopropílico. Antes de este periodo, el alcohol isopropílico se deshidrató proporcionando 0,25 moles por ciento de agua en la alimentación combinada. Estos resultados indican que la alquilación del benceno en condiciones esencialmente anhidras, es decir, después de 364 horas del ensayo y a una temperatura de, aproximadamente, 317° C, dió lugar a una mejora en la transformación de etileno, así como a una mejora esencial en la eficacia de la transformación de etileno y benceno en etilbenceno. Durante la última parte del ensayo (el periodo de 460 horas a 580 horas), menos del 10% del etileno transformado y solamente el 5% del benceno transformado se encontraron en forma de material que hervía por encima del intervalo del etilbenceno.

El catalizador empleado, una vez terminada la operación, se separó del reactor encontrándose que tenía una resistencia periférica al aplastamiento de, aproximadamente, 5,27 kg. Por otra parte, se encontró que este catalizador utilizado contenía menos del 1% de carbono y que había aumentado el P_2O_5 libre de 12,4% a 17% aproximadamente mientras que no parecía que hubiera habido pérdidas del P_2O_5 total valorable; el catalizador inicial tenía un contenido en P_2O_5 total valorable de 58,30%, mientras que el catalizador utilizado tenía un contenido medio en P_2O_5 total valorable de 58,26%. (El contenido total de P_2O_5 valorable representa un dato analítico fácil de hallar que es conveniente para la comparación, aunque no representa el contenido total de P_2O_5 que puede determinarse por el análisis gravimétrico que es más engorroso).

Por lo tanto, puede observarse con facilidad que el ca-

252776



talizador particular que se utiliza en esta reacción, es decir, un catalizador producido a partir de una mezcla que contenía un 80% de ácido polifosfórico antes de la calcinación y que se calcinó a una temperatura relativamente elevada superior a 530° C, puede utilizarse como catalizador de alquilación o condensación a una temperatura relativamente baja y sin necesidad de humedad adicional para mantener la actividad del catalizador.

Para aclarar más la eficacia del catalizador anterior (A), se llevó a cabo otro ensayo de vida utilizando un catalizador sólido de ácido fosfórico (catalizador C) que contenía menos del 80% de ácido pirofosfórico antes de la calcinación y que, como el catalizador B, había sido calcinado a temperaturas en el intervalo de 310° a 360° C. El gas reproducido de los gases residuales de una instalación de cracking estaba formado también esencialmente por etileno, nitrógeno, hidrógeno y metano, siendo el contenido en etileno de 12 moles por ciento aproximadamente. El benceno estaba formado por un 98% de benceno exento de tiofeno y un 2% de alcohol isopropílico. Las condiciones a las que se llevó a cabo el ensayo fueron las siguientes: una temperatura de unos 350° C, una presión de unas 65 atmósferas, una velocidad espacial del líquido por hora que osciló entre 2 y 0,6 aproximadamente, una relación molar de benceno a olefina total en el intervalo de 15 a 7 aproximadamente y un contenido de humedad aproximado de 1,4 moles por ciento, calculado sobre la alimentación combinada. El producto recuperado se sometió a la destilación fraccionada y las fracciones deseadas se sometieron al análisis en el infrarrojo con objeto de determinar el porcentaje de cada componente que se recuperaba en el producto. Los resultados de este ensayo se presentan en la tabla V.

TABLE V

Temperatura y C.	348	350	351	350	351	350	351	350	348
Catalizador									
Edad en horas de uso al principio del periodo al final del periodo	6 125	132 149	149 245	245 261	266 290 306	266 290 306	290 306	386 506	518 583
Humedad, moles por ciento en la alimentación carbónica	1.40	1.38	1.39	1.39	1.40	1.39	1.40	1.40	1.39
%Etileno transformado (valor medio)	29	60	55	53	52	56	43	73	
% de etileno transformado, en forma de: Etilbenceno	89.6		88.1		88.1		88.7		88.5
Productos aromáticos superiores	<u>10.4</u>		<u>11.9</u>		<u>11.3</u>		<u>11.3</u>		<u>11.5</u>
Total	100.0		100.0		100.0		100.0		100.0
% Propileno transformado, en forma de: Parafinas más olefinas que hierven a 80,5-136°C. Cumeno	94.4		91.5		91.3		2.0 84.8		0.8 85.7
Productos aromáticos superiores	<u>5.6</u>		<u>8.5</u>		<u>8.7</u>		<u>13.2</u>		<u>13.5</u>
Total	100.0		100.0		100.0		100.0		100.0
% de benceno en forma de: Tolueno	1.1		0.4		0.4		0.1		0.1
Etilbenceno	38.3		60.4		58.2		53.7		66.1
Cumeno	56.7		33.5		35.8		39.6		27.4
Productos aromáticos superiores.	<u>3.9</u>		<u>5.7</u>		<u>5.6</u>		<u>6.6</u>		<u>6.4</u>
Total	100.0		100.0		100.0		100.0		100.0

252776



25 2776



5 El catalizador se apartó al cabo de un período total de 503 horas y se encontró que estaba carbonizado, existiendo aproximadamente un 7% de carbono en la muestra extraída. Además, el contenido total en P_2O_5 valorable se redujo de 58% a un 50% con una disminución del P_2O_5 libre del 16% al 9% aproximadamente. Además, la resistencia periférica al aplastamiento disminuyó aproximadamente a 3,16 kg.

10 Debe hacerse observar que el catalizador A preparado de acuerdo con el presente invento conservaba su actividad después de un ensayo de vida de unas 580 horas, presentaba un aumento en el contenido de P_2O_5 valorable y contenía extraordinariamente poco carbono, mientras que el catalizador C que no estaba de acuerdo con este invento presentaba un descenso de actividad durante la duración del ensayo, contenía una proporción considerablemente mayor de carbono con el correspondiente descenso de la cantidad total valorable de P_2O_5 y de P_2O_5 libre y, además, no produjo una transformación satisfactoria de etileno a etilbenceno como la del catalizador A. Por otra parte, el catalizador C necesitaba una temperatura de reacción superior y la presencia de humedad para efectuar la condensación del producto aromático con la olefina, mientras que el catalizador A anterior precisaba una temperatura considerablemente mayor funcionando mejor en condiciones virtualmente anhidras, aumentando la conversión de etileno en ausencia de humedad en vez de disminuir.

EJEMPLO III

30 A 120 g de ácido polifosfórico (84,8% de P_2O_5) a una temperatura de 170° C se le añadió de una vez tierra de diatomeas (32,5 g) que contenía 7,8% de materia volátil. La masa plástica, inicialmente muy blanda, así producida, se endureció



252776

dando un material con una consistencia para ser embutido, después de mantenerlo a una temperatura de 170° C durante un período de tiempo de 30 minutos. Este material plástico se embutió a través de una matriz de 5 mm a una temperatura de 170° C, mediante un aparato de embutido tipo prensa hidráulica mediante la aplicación de una carga inicial y de trabajo de 3.170 kg y 2.265 kg, respectivamente. El producto embutido se cortó en trozos de 5 mm de longitud mediante una espátula de acero inoxidable. Los gránulos o píldoras resultantes se secaron primeramente a una temperatura de 170° C durante una hora y muestras de los mismos se calcinaron después en un horno de mufla a diversas temperaturas en el intervalo de 360° a 660° C durante un período de una hora produciendo catalizadores terminados que tenían la actividad, densidad aparente y resistencia periférica al aplastamiento indicadas en la tabla VI. La actividad de cada uno de estos catalizadores se determinó colocando 10 g de gránulos del catalizador y 100 g de una mezcla propano-propileno que contenía 49,2 moles por ciento de propileno en un autoclave rotatorio de acero de 840 cc. de capacidad que se hizo funcionar durante 2 horas a una temperatura de 232° C, después de lo cual, se enfrió el autoclave y su contenido y se determinó el porcentaje de propileno transformado. Como el aparato empleado para la determinación de la resistencia periférica al aplastamiento de los gránulos no medía resistencias mayores de 12,2 kg, los valores numéricos de las resistencias medias indicadas en la tabla están seguidas de un signo † en aquellos casos en que todos o parte de los gránulos tengan resistencias al aplastamiento superiores a 12,2 kg. Se prepararon tres agregados intermedios, cada uno de los cuales contenía una muestra diferente de tierra de diatomeas y los resultados obtenidos con

252776

19



los catalizadores obtenidos a partir de estos agregados se indican en la tabla VI.

TABLA VI

Catalizadores de tierra de diatomeas-ácido polifosfórico

Catali- zador Nº.	Materias primas Catalizador	Temperat. calcina- ción ° C.	% conv. de C ₂ H ₆ (a)	A.B. D.* g/cc	Resistencia al aplasta- miento, media Kg.	
					Antes del ensayo	Después del ensayo
1	80% de APF(b) y 20% tierra	460	87.2	0.765	12.2†	12.2†
2	de diatomeas	560	92.2	0.765	12.2†	12.2†
3	(c) (Gelite)	660	69.5	0.723	11.55†	11.95†
4	80% de APF(b)	510	66.1	0.824	12.15†	12.0†
5	y 20% de tie-	560	67.7	0.812	12.2†	11.9†
6	rra de diato-	610	72.0	0.809	11.7†	12.2†
7	meas (c) (Dicalite 1)	660	69.1	0.836	11.35†	11.85
8	80% de APF(b)	360	61.4	0.867	11.7†	9.7
9	y 20% de tie-	460	84.0	0.837	12.0†	12.15†
10	rra de diatomeas	510	87.9	0.792	12.2†	12.2†
11	(c)(Dicalite 2)	560	89.0	0.801	12.2†	12.2†

a.) En píldoras cilíndricas de 5 x 5 mm embutidas en una prensa hidráulica de laboratorio.

b.) ácido polifosfórico con un análisis de 84.8% de P₂O₅

c.) Libre de materia volátil

*) Densidad total aparente.

Las partículas formadas a partir de los agregados se calcinaron a las temperaturas indicadas de 360 a 660° C. con intervalos de 50° y 100°, según se indica. La cantidad limitada de cada muestra de catalizador y la conveniencia de determinar en cada agregado la temperatura máxima que podría tolerar antes de que comience a disminuir su actividad, no permitieron calcinación de todos los agregados a todas las temperaturas.

25 2776



La tabla VI indica la actividad extraordinariamente elevada y la gran resistencia al aplastamiento después del uso que se obtiene con este grupo de catalizadores cuando se calcinan a temperaturas de 460° a 660° C. Así, la actividad de polimerización de propileno alcanzó valores tan extraordinariamente altos como 89 y 92% y resistencias al aplastamiento después de su empleo de 12,2+ kg se obtuvieron con catalizadores calcinados a 560° y 660°C. La actividad máxima se alcanzó a temperaturas de calcinación próximas a 560-610°C dependiendo la temperatura óptima de la tierra de diatomeas que se emplee. Las diferentes temperaturas de calcinación solo tienen un pequeño efecto sobre las resistencias al aplastamiento después de su empleo sobre la temperatura de calcinación en el intervalo de 460° a 660° C. Hay una tendencia evidente tanto de la actividad polimerizante como de la resistencia de los gránulos usados a descender con catalizadores calcinados a temperaturas por debajo de 460° C.

EJEMPLO IV

Se preparó un agregado intermedio mezclando 120 g de ácido polifosfórico (84,8% de P_2O_5) y 33,5 g de tierra de diatomeas (9,6% de materia volátil) de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo III. El agregado resultante se calentó a continuación durante 30 minutos a una temperatura de 170° C antes del embutido o extrusión a dicha temperatura. El embutido, mediante un aparato de tipo prensa hidráulica, se inició con una carga de 3.620 kg. y se continuó con una carga de 3.170 kg. El producto obtenido se cortó dando gránulos de 5 x 5 mm mediante una espátula de acero inoxidable, se secó a continuación durante una hora a una temperatura de 170°C y se dividió en cuatro porciones que se



252776

calcinaron en un horno de mufla a 560° C durante periodos de 1, 2, 4 y 8 horas.

Se preparó un agregado intermedio análogo del mismo modo y se expulsó dando partículas que se secaron asimismo durante una hora a una temperatura de 170° C, después de lo cual los gránulos se dividieron en cuatro porciones y se calcinaron a una temperatura de 360° C durante diferentes periodos de tiempo. La actividad polimerizante y resistencia al aplastamiento de estos dos grupos de catalizadores acabados por calcinación a 560° C y 360° C, respectivamente, durante diferentes periodos de tiempo se indican en la tabla VII. Las actividades de estos catalizadores se determinaron en una mezcla propano-propileno que contenía 49,2 moles por ciento de propileno, utilizando el procedimiento esquematizado en el ejemplo III.



252776

TABLA VII

Efecto del tiempo de calcinación sobre la actividad y resistencia al aplastamiento de catalizadores producidos a partir de ácido polifosfórico y tierra de diatomeas.

5	Catalizador Nº	Materias primas catalizador	Calcinación Temp. °C.	Tiempo horas	% Conv. de C_3H_6 (a)	A.B.D. g.cc.	Resistencia al aplastamiento media kg.	
							Antes del ensayo	Después del ensayo.
10	12	80% APF (b)	560	1	75.1	0.765	12.2†	10.45†
	13	20% tierra de	560	2	78.6	0.757	12.2†	11.55†
	14	diatomeas (c)	560	4	78.0	0.762	12.05†	10.5†
	15	(Dicalite 2)	560	6	80.3	0.737	11.55†	9.2†
	16	80% APF (b)	360	1	59.6	0.812	17.9	6.54
15	17	20% tierra de	360	2	61.3	0.781	10.9†	10.2†
	18	diatomeas	360	4	61.4	0.772	10.2†	6.16
	19	(c) (Dicalite 2)	360	8	58.6	0.788	11.55†	7.98
	20		360	1	81.5	0.738	12.2†	9.0
	21	70,2% APF (b)	360	1	62.8	0.738	12.18†	4.0
25	22	29,0% tierra	460	1	66.1	0.729	12.18†	3.36
	23	de diatomeas	510	1	64.6	0.746	12.05†	2.5
	24	(c) (Dicalite 2)	560	1	42.2	0.710	11.9†	12.2†

a.) Gránulos cilíndricos 5 x 5 mm obtenidos en una prensa hidráulica de laboratorio.

b.) Acido polifosfórico con un análisis de 84,8% de P_2O_5 .

c.) Libre de materia volátil.

d.) Calcinado primeramente una hora a 360° C, seguido de una hora de calcinación a 560° C.

Según se indica en la tabla II, la calcinación a 360°, 460° ó 510° C de un agregado experimental (catalizadores 21-23) preparado a partir de ácido polifosfórico y tierra de diatomeas en las proporciones utilizadas ordinariamente hasta ahora para producir catalizadores sólidos comerciales de ácido fosfórico apenas causó ninguna variación en la actividad o en la

252776

19 E



resistencia periférica al aplastamiento de la píldora usada. La actividad osciló de 62 a 66%, mientras la resistencia al aplastamiento de las píldoras usadas varió de 2,5 a 4 kg. Por otra parte, la calcinación del mismo agregado a 560° C (catalizador 24) afectó seriamente a la actividad (42%) lo que contrapesó el valor mejorado de la resistencia de la píldora usada (12,2 kg).

A partir de los resultados indicados anteriormente, es evidente que los catalizadores producidos a partir de agregados que contengan 80% de ácido polifosfórico designados aquí en lo que sigue como catalizador del 80% de ácido son claramente superiores a los catalizadores del 70% de ácido (catalizadores sólidos comerciales de ácido fosfórico ordinarios). Las actividades de los dos catalizadores del 80% de ácido y del 70% de ácido se inician aproximadamente en el mismo valor (aproximadamente 60%) a 360° C, pero las actividades del primer catalizador continúan subiendo hasta el 89% calcinando a 560° C (tabla VI), mientras que los del catalizador del 70% de ácido continúan siendo aproximadamente iguales (62 a 66%) en el intervalo de 360-510° C y a continuación descienden bruscamente a temperatura superior, esto es, a 42% a 560° C. (tabla VII, catalizadores 21-24). Por otra parte, en el mismo intervalo de temperaturas, las resistencias de las píldoras usadas del catalizador del 80% de ácido ascienden de 10 a 12,2 kg, mientras que las de los catalizadores del 70% de ácido siguen siendo bajas (2,7 a 4,1 kg) entre 360° y 510° C y solamente ascienden hasta el valor del catalizador del 80% de ácido, considerablemente más activo, a la temperatura de calcinación de 560° C, a la que la actividad del catalizador del 70% desciende por debajo del intervalo útil.

252776



Las partículas formadas del agregado ácido polifosfórico-tierra de diatomeas que tenía un contenido del 80% de ácido presentaron actividad notablemente constante después de la calcinación durante diversos periodos de tiempo (1, 2, 4 y 8 horas) a 360° ó 560° C. Las actividades en la serie de 360° C fueron, sin embargo, sólo de 59 a 61% aproximadamente, mientras que en la serie de 560° C las actividades fueron del 75 al 80%. En la serie de 560° C, la resistencia periférica al aplastamiento después de su uso descendió casi linealmente de 11,5 a 9,2 kg, a medida que el tiempo de calcinación aumentó de 2 a 8 horas. En la serie de 360° C, la resistencia al aplastamiento después de su empleo no se pudo resumir en una curva sencilla. Algunas de las resistencias de las píldoras utilizadas eran buenas (8 y 10 kg. aproximadamente) y otras más bien mediocres (6,5 kg. aproximadamente). Evidentemente, una calcinación prolongada a baja temperatura de los agregados con un contenido muy elevado de ácido no sustituye a un periodo corto de tiempo de calcinación a temperatura elevada.

Cuando se representó la actividad y la resistencia al aplastamiento después de su empleo de los catalizadores del 80% de ácido en función del tiempo de calcinación, los valores de la actividad se hallaban prácticamente en una línea recta casi horizontal. No hubo disminución de la excelente actividad ni siquiera después de un periodo de 8 horas de calcinación. En efecto, la actividad parece en realidad que mejora algo (de 75 a 80%) al elevarse el tiempo de calcinación de 1 a 8 horas. Las resistencias de las píldoras utilizadas de estos catalizadores estaban asimismo prácticamente en una línea recta. Aunque estas resistencias después de su empleo eran todas buenas (por encima de 9 kg) parecían descender muy lentamente y casi linealmente



252776

Al aumentar el periodo de calcinación. Es también interesante observar que una hora de calcinación a 560° C después de una calcinación inicial de una hora a 360° C (catalizador 21) mejora considerablemente la actividad y la resistencia de la píldora utilizada.

EJEMPLO V

Se obtuvieron agregados intermedios análogos a los producidos en los ejemplos III y IV, mezclando 82,5% de ácido ortofosfórico (H₃PO₄) y 17,6% en peso de tierra de diatomeas formando un agregado ácido fosfórico-tierra de diatomeas que tenía la misma relación de P₂O₅ a adsorbente silíceo que la contenida en los catalizadores de los ejemplos III y IV que se prepararon con 80% en peso de ácido polifosfórico. Estos agregados se calentaron a continuación a una temperatura de 170° C, produciendo una masa plástica apropiada para ser embutida y cortada formando píldoras o partículas granulares de catalizador. Las partículas resultantes se calcinaron a continuación a temperaturas de 360°, 460°, 510°, 560° C durante una hora en cada caso. Los resultados obtenidos en el ensayo de actividad y resistencia al aplastamiento se indican en la tabla VIII.

TABLA VIII

Catalizadores de ácido polifosfórico tierra de diatomeas

Catalizador Nº.	materias primas catalizador.	Calcinación Temp. °C.	Tiem- po ho- ras.	% Conv. de C ₃ H ₆ (a)	A.B.D. g/cc.	Resistencia al aplastamiento media kg.	
						antes del ensayo	después de ensayo.
25	82,4% H ₃ PO ₄	360	1	33.3	0.809	9.8±	9.65±
26	y 17,6% tierra de diatomeas (b) (Dicalite 2)	460	1	47.7	0.734	12.2±	12.2±
27		510	1	59.1	0.743	12.2±	12.2±
28		560	1	70.9	0.705	12.2±	12.2±

a.) Píldoras cilíndricas obtenidas en una prensa hidráulica de laboratorio.

b.) Libre de materia volátil.

19



252776

La comparación de las actividades y resistencias a la rotura de los catalizadores indicadas en la tabla VIII con catalizadores análogos preparados a partir de ácido polifosfórico y tierra de diatomeas (catalizadores 8-11 de la tabla VI) indican que cuando se utiliza un periodo de calcinación de una hora, el ácido ortofosfórico produjo catalizadores estructuralmente fuertes que, sin embargo, tenían actividades más bajas que los producidos de forma análoga a partir de ácido polifosfórico. Por otra parte, los datos de la tabla VIII indican que el empleo de una temperatura de calcinación de 360° C produjo una actividad demasiado baja para su empleo práctico. Parece que existe alguna relación entre las diferencias de actividad de cualquier par correspondiente de catalizadores en las dos series (ésto es, pares de catalizadores producidos a partir de diferentes ácidos, con calcinación a la misma temperatura) y las diferencias en sus cantidades residuales de agua (ésto es, el agua contenida en el catalizador después de la calcinación final).

N O T A

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

1º.- Un procedimiento para la conversión de compuestos orgánicos, en el que un compuesto orgánico no saturado se somete a una reacción de condensación en presencia de un catalizador sólido de ácido fosfórico a una temperatura hasta unos 400°C y una presión desde la presión atmosférica hasta, aproximadamente, 100 atmósferas, caracterizado por el empleo de un catalizador que se haya fabricado preparando a partir de un ácido fosfórico

25 2776



5 y un material silíceo sólido una mezcla que tenga un contenido en fósforo calculado como P_2O_5 en la proporción de 2,37 a 7,65 partes en peso por parte en peso del material silíceo, calentando dicha mezcla hasta que haya adquirido un estado semisólido moldeable, transformando, a continuación, la mezcla en forma de partículas y completando la preparación del catalizador por calcinación de dichas partículas a una temperatura esencialmente en el intervalo de 460° a 760° C.

10 2°.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de partículas de catalizador preparadas a partir de una mezcla de 25 a 10% en peso del material silíceo sólido y de 75 a 90% en peso de un ácido fosfórico que tenía un contenido en P_2O_5 prácticamente de 79 a 85% en peso, calentando dicha mezcla a una temperatura en el intervalo de 95 a 232° C antes de su transformación a partículas con forma.

20 3°.- Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el empleo de partículas de catalizador preparadas a partir de una mezcla del material silíceo sólido y un ácido polifosfórico, que tenía un contenido en fósforo calculado como P_2O_5 en la proporción de 3,0 a 7,5 partes en peso por parte en peso del material silíceo.

25 4°.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de partículas de catalizador, que después de darles forma a partir de la mezcla calentada moldeable hayan sido acabadas por calcinación a una temperatura esencialmente en el intervalo de 530 a 675° C.

30 5°.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 4, caracterizado por el empleo de partículas de cata-

252776

19 E



lizador que hayan sido acabadas efectuando la calcinación en un gas inerte durante un periodo de tiempo esencialmente de 0,5 a 2 horas.

5
6º.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las partículas de catalizador después de su calcinación a una temperatura prácticamente en el intervalo de 460º a 760º C se utilizan, sin que intervenga ningún cambio de composición, en la alquilación de un compuesto aromático que tenga un átomo de hidrógeno sustituible en un núcleo por reacción con un
10 compuesto orgánico no saturado del grupo que consta de los hidrocarburos que tengan insaturación olefínica y de los compuestos que actúan como olefinas del grupo de los cloruros de alquilo, bromuros de alquilo y yoduros de alquilo.

15
7º.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 6, caracterizado porque las partículas de catalizador calcinadas se utilizan en la alquilación de un hidrocarburo bencénico con un hidrocarburo monocolefínico.

20
8º.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las partículas de catalizador después de su calcinación a una temperatura esencialmente en el intervalo de 460º a 760ºC, se utilizan, sin que intervenga ningún cambio de composición en la polimerización de hidrocarburos olefínicos.

25
9º.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 8, caracterizado porque las partículas calcinadas de catalizador se utilizan en la polimerización de hidrocarburos monocolefínicos normalmente gaseosos.

30

252776

19 E



109.- Un procedimiento para la conversión de compuestos orgánicos.

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

5

Esta memoria consta de cuarenta y una hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

19 ENE 1960

F.A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder