

P.- 19.706

Case 838



258338

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 24 de Mayo de 1960, con el núm. 258.338

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 PRODUCIR COMPUESTOS AROMATICOS MONOALCOHILADOS".

---

Este invento se refiere a un procedimiento para la alcoholación de un compuesto aromático alcoholable y, más particularmente, a un procedimiento para la alcoholación de hidrocarburos aromáticos con agentes alcoholantes, tales como etileno y/o propileno. Además este invento proporciona un procedimien-



258338

to combinado en el que las diversas fases de alcoholación, trans-alcoholación, separación gas-líquido, fraccionamiento y absorción gas-líquido se incorporan en un único procedimiento unitario para producir compuestos aromáticos mono-  
5 alcoholados.

Un objeto específico de este invento es un procedimiento para la producción de etilbenceno, producto químico intermedio deseable, que se utiliza en grandes cantidades en varios procedimientos entre los que se incluye la fabri-  
10 cación de estireno, materia prima para la producción de caucho sintético. Otros objetos específicos de este invento son la producción de hidrocarburos aromáticos alcoholados que hierven dentro de los límites de ebullición de la gasolina y tienen valor antidetonante elevado, y la producción  
15 de cumeno (por la reacción de benceno con propileno) que se usa en grandes cantidades para producir fenol y acetona. El invento permite la introducción de grupos alcoholilo en hidrocarburos aromáticos de presión de vapor elevada, en condiciones normales, con mínima pérdida y máxima utilización  
20 de dichos hidrocarburos aromáticos, mientras que, simultáneamente, se logran rendimientos excepcionalmente altos de producto hidrocarbonado aromático monoalcoholado, debido al máximo consumo de subproductos de hidrocarburo aromático polialcoholado en el procedimiento.

25 En los procedimientos hasta ahora seguidos para la alcoholación de hidrocarburos aromáticos, ha sido preferible generalmente utilizar excesos molares de tales hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, más de 2 moles, y si se desea, hasta cuatro o más moles de hidrocarburo aromático, por mol  
30 de agente alcoholante, para evitar la polimerización de di-



258338

cho agente alcoholante. Como resultado adicional del exceso de hidrocarburo aromático, podría esperarse que se redujera al mínimo el rendimiento de hidrocarburos aromáticos polialcoholados. Aunque parece que hay una tendencia en este sentido, se forman rendimientos sustanciales de hidrocarburos aromáticos polialcoholados, incluso cuando se utilizan dichos excesos molares de reaccionante hidrocarbonado aromático. La formación de estos hidrocarburos aromáticos polialcoholados, aumenta naturalmente el consumo de hidrocarburo aromático en el procedimiento, basado sobre el rendimiento de hidrocarburo aromático mono-alcoholado que se desea. La técnica anteriormente seguida señala que este inconveniente obvio puede disminuirse devolviendo los hidrocarburos aromáticos polialcoholados subproductos, formados en el procedimiento, a la zona de alcoholación, de manera que puede ocurrir una transalcoholación simultánea. Consideraciones teóricas parecen indicar que la manera lógica de atacar este problema es devolver los hidrocarburos aromáticos polialcoholados formados en el procedimiento, a un primer reactor (trans-alcoholación) para reaccionar allí con hidrocarburo aromático nuevo, y pasar el efluente de dicho primer reactor y el agente alcoholante, a un segundo reactor (alcoholación). Sin embargo, cuando se intenta trabajar de esta manera, el catalizador de alcoholación o zona segunda de reacción pierde rápidamente actividad, de manera que se encuentra en el efluente agente alcoholante sin reaccionar. En lugar de esto, se ha encontrado que, si se invierte el procedimiento (es decir, si se hacen reaccionar el reaccionante hidrocarbonado aromático devuelto y el nuevo, además de agente alcoholante, en la primera zona de alcoholación, seguido de reacción del efluente de



203338

la misma con hidrocarburos aromáticos polialcoholados devuel-  
tos, en una segunda zona ó zona de transalcoholación), el ca-  
talizador en ambas zonas tiene una vida prolongada y se al-  
canza una elevada conversión del hidrocarburo aromático en  
5 derivados monoalcoholados del mismo. Esto sucede a pesar del  
hecho de que la relación de compuesto aromático a agente al-  
coholante es inherentemente menor en la zona de transalcohola-  
ción que en la zona de alcoholación. Esta observación insól-  
lita se ilustrará con más detalle en los ejemplos, como parte  
10 de la Memoria Descriptiva siguiente.

De acuerdo con esto, el procedimiento para producir  
compuestos aromáticos monoalcoholados de acuerdo con el pre-  
sente invento comprende someter una mezcla que contiene tri-  
fluoruro de boro, un agente alcoholante y un exceso molar de  
15 compuesto aromático alcoholable, al contacto, en una zona de  
reacción de alcoholación, con un catalizador que contiene un  
óxido inorgánico modificado con trifluoruro de boro, someter  
la mezcla de reacción resultante que contiene compuesto aro-  
mático sin reaccionar y compuestos aromáticos monoalcoholados  
20 y polialcoholados, juntos con una corriente de vuelta, al con-  
tacto, en una zona de reacción de trans-alcoholación, con un  
catalizador, que contiene óxido inorgánico modificado con tri-  
fluoruro de boro, separar compuesto aromático que no ha reac-  
cionado, compuesto aromático monoalcoholado, y compuestos aro-  
25 máticos polialcoholados del efluente resultante de la zona de  
reacción de trans-alcoholación, devolver dicho compuesto aro-  
mático que no ha reaccionado a la zona de reacción de alcohol-  
ación, recuperar dicho compuesto aromático monoalcoholado co-  
mo producto del procedimiento, y retornar por lo menos una par-  
30 te de dichos compuestos aromáticos polialcoholados como dicha



258338

corriente devuelta a la zona de reacción de transalcoholación.

5 El invento puede aplicarse de modo preferente a la alcoholación de hidrocarburos bencénicos con olefinas normalmente gaseosas, tal como el etileno y el propileno contenidos en las corrientes de gases subproductos de refinería, como agentes de alcoholación.

10 Este invento se describirá con referencia al dibujo adjunto. En este dibujo, las zonas de alcoholación y transalcoholación 6 y 7, se representan como zonas separadas en un reactor único 5. Sin embargo, se sobrentiende que estas zonas separadas 6 y 7 pueden acomodarse en reactores separados. La alimentación a la zona de alcoholación 6, pasa al reactor 15 a través de la tubería 3, que contiene un calentador 4, y se distribuye en dicha zona 6, por un medio distribuidor corriente contenido en la parte superior del reactor 5. El agente de alcoholación se suministra a la zona de alcoholación 6, a través de la tubería 1, que contiene la válvula de control de presión 2, y a través de una conexión, a la tubería 3. El compuesto aromático alcoholable nuevo (benceno en 20 la operación que se ilustra por el dibujo) se suministra por la tubería 8, que contiene la válvula 9 y conecta con la tubería de vuelta 10, que devuelve el exceso de compuesto aromático alcoholable, separado como se describirá más adelante, 25 a la zona de reacción. Se añade trifluoruro de boro a la tubería 10, a través de la tubería 11, en una cantidad necesaria para mantener la actividad del catalizador en la zona de alcoholación 6. Así, pues, la alimentación de la zona de reacción de alcoholación contiene compuesto aromático alcoholable 30 de vuelta, compuesto aromático alcoholable nuevo, trifluoruro



258338

de boro y agente alcoholante.

El agente alcoholante, particularmente compuesto con acción de olefina, y todavía más particularmente hidrocarburo olefínico, que se carga a la zona de reacción de alcoholación 6, a través de las tuberías 1 y 3, puede seleccionarse entre diversos materiales, entre los que figuran monocolefinas, diolefinas, poliolefinas, hidrocarburos acetilénicos, y también esteres, incluyendo estos últimos haluros de alcoholito, sulfatos de alcoholito y fosfatos de alcoholito. Los agentes alcoholantes preferidos son hidrocarburos olefínicos que comprenden monocolefinas que contienen un doble enlace por molécula y poliolefinas que contienen más de un doble enlace por molécula. Las monocolefinas preferidas pueden ser normalmente gaseosas o normalmente líquidas e incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, los diversos pentenos, hexenos, heptenos octenos, y mezclas de los mismos, y olefinas líquidas de peso molecular todavía mayor, incluyendo varios polímeros de olefina que tienen desde aproximadamente 9 átomos de carbono a aproximadamente 18 átomos de carbono o más por molécula, tal como trimero de propileno, tetramero de propileno y pentámero de propileno. También pueden utilizarse cicloolefinas, tales como ciclopenteno, metilciclopenteno, ciclohexeno, y metilciclohexeno. Se incluyen igualmente dentro de los límites del término agente alcoholante ciertas sustancias olefínicas capaces de producir hidrocarburos olefínicos o intermedarios de los mismos, bajo las condiciones operatorias utilizadas en el procedimiento. Entre las sustancias típicas productoras de olefina o compuestos con acción de olefina, que pueden emplearse, figuran haluros de alcoholito ca-



253338

paces de experimentar deshidrohalogenación para formar hidro-  
 carburos olefínicos y que contienen, por lo menos, pues, dos  
 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de tales haluros de  
 alcoholo son fluoruro de etilo, fluoruro de propilo normal, fluo-  
 5 ruro de isopropilo, fluoruro de butilo normal, fluoruro de iso-  
 butilo, fluoruro de butilo secundario, fluoruro de butilo ter-  
 cionario y los cloruros de alcoholo y bromuros de alcoholo co-  
 rrespondientes. Ejemplos de sulfatos de alcoholo utilizables  
 son sulfato de etilo y sulfato de propilo, siendo un fosfato  
 10 de alcoholo típico el fosfato de etilo.

El procedimiento de este invento puede aplicarse satis-  
 factoriamente a la conversión completa de hidrocarburos ole-  
 fínicos, y utilizarse para la misma, cuando estos hidrocarburo-  
 ros olefínicos están presentes en cantidades pequeñas en va-  
 15 rias corrientes de gas. Así, pues, a diferencia de los pro-  
 cedimientos seguidos hasta ahora en esta técnica, la olefina  
 normalmente gaseosa para uso en el procedimiento de este in-  
 vento no necesita estar concentrada. Tales hidrocarburos ole-  
 fínicos normalmente gaseosos se presentan en cantidades peque-  
 20 ñas en varias corrientes de gas de refinería, usualmente di-  
 luídos con gases, tales como hidrógeno, nitrógeno, metano,  
 etano y propano. Estas corrientes de gas, que pueden obtener-  
 se de varias instalaciones de refineries de aceites hidrocar-  
 bonados, se quemaban frecuentemente hasta ahora como combusti-  
 25 bles, ya que no se disponía de un procedimiento económico para  
 la utilización de su contenido de hidrocarburo olefínico. Aun  
 cuando ha sido posible polimerizar catalíticamente propileno  
 y/o butenos en varias corrientes de gas de refineria, los ga-  
 ses residuales de dichos procedimientos contienen todavía el  
 30 hidrocarburo olefínico utilizable, etileno. Una corriente de



258338

etileno residual de refinería puede contener cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno, metano y etano, estando el etileno en proporción secundaria mientras que una corriente de propileno de gas residual de refinería está normalmente diluida con propano y contiene el propileno en cantidad secundaria y una corriente de buteno de gas residual de refinería está normalmente diluida con butanos y contiene los butenos en cantidades secundarias. Un análisis típico de un gas residual de refinería utilizable, procedente de una unidad de craqueo catalítico, es el siguiente (a base de porcentaje molar): 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  $C_4$ , 0,5 %. Se observa fácilmente que el contenido total de olefina de esta corriente de gas es 16,7 mol % y el contenido de etileno es incluso menor, es decir, 10,3 mol. %. Tales corrientes gaseosas que contienen hidrocarburos olefínicos en cantidades secundarias o diluidas, son agentes alcoholantes particularmente preferidos para uso en el procedimiento de esta invención. Sustancialmente, solo el contenido olefínico de tales corrientes experimenta reacción en el procedimiento, mientras que los gases restantes liberados de hidrocarburos olefínicos escapan fuera del sistema, efectuándose dicho escape en condiciones de temperatura y presión que reducen a un mínimo la pérdida de trifluoruro de boro y compuesto aromático alcoholable.

Como compuestos aromáticos alcoholables utilizables dentro del procedimiento de este invento hay muchos compuestos aromáticos. Los compuestos aromáticos preferidos son hidrocarburos aromáticos, y los hidrocarburos aromáticos prefe-

258338



ridos son hidrocarburos aromáticos monocíclicos, es decir, hidrocarburos bencénicos. Entre los hidrocarburos aromáticos convenientes figuran benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilbenceno, orto-etiltolueno, meta-etiltolueno, para-etiltolueno, 1, 2, 3-trimetilbenceno, 1, 2, 4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, propilbenceno normal, isopropilbenceno o cumeno y butilbenceno normal. También son adecuados como materiales de partida hidrocarburos alcohol-aromáticos de peso molecular mayor, por ejemplo, hidrocarburos producidos por la alcoholación previa de hidrocarburos aromáticos con polímeros olefínicos. Tales productos se conocen en esta técnica con la denominación de alcoholatos e incluyen hexilbenceno, hexiltolueno, nonilbenceno, noniltolueno, dodecilbenceno, dodeciltolueno, pentadecilbenceno y pentadeciltolueno. Otros hidrocarburos aromáticos alcoholables convenientes tienen dos o más grupos arilo, tal como difenilo, difenilmetano, trifenilmetano, flúoreno y estilbena. Otros hidrocarburos aromáticos adicionales que pueden utilizarse como materiales de partida son compuestos de anillos condensados, incluyendo naftaleno, alfa-metilnaftaleno, beta-metilnaftaleno, antraceno, fenantreno, naftaceno y rubreno. Cuando el hidrocarburo aromático alcoholado escogido es un sólido, puede calentarse, por medios no representados, de manera que pasa como líquido a través de la tubería 8 o 10, según se describirá más adelante. El benceno mismo es un material de partida particularmente preferido.

El trifluoruro de boro añadido por las tuberías 11 y 10 es un gas, con punto de ebullición  $-101^{\circ}$  C., punto de fusión  $-126^{\circ}$  C. y es algo soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, puede suministrarse por simple paso del



258338

mismo como gas a través de tuberías 11 y 10, de manera que se disuelve por lo menos parcialmente, en el compuesto aromático alcoholable que pasa en corriente del mismo sentido con el mismo por la tubería 3. Alternativamente, el trifluoruro de boro puede añadirse como solución del gas en un disolvente orgánico adecuado pero, al preparar tales soluciones, hay que escoger un disolvente que sea no reactivo con el hidrocarburo olefinico normalmente gaseoso o con otro agente alcoholante utilizado en el procedimiento. Además, el trifluoruro de boro forma complejos con muchos compuestos orgánicos, particularmente con los que contienen átomos de azufre o de oxígeno. Aunque estos complejos son utilizables como catalizador, son muy estables y, por tanto, interferirán con la recuperación de trifluoruro de boro en la zona de absorción gas líquido que se describe más adelante. Por lo tanto, una limitación más respecto a la selección de un disolvente de este tipo, es que ha de estar libre de átomos o grupos que formen complejos con trifluoruro de boro. La cantidad de trifluoruro de boro que se utiliza estará comprendida entre los límites de aproximadamente 0,1 miligramos a aproximadamente 0,8 gramos de trifluoruro de boro por molécula-gramo de agente alcoholante utilizado. Las cantidades de trifluoruro de boro contenidas dentro de los límites arriba señalados lograrán la conversión sustancialmente completa del agente alcoholante, incluso cuando este último se suministre como un componente de pequeña importancia de una corriente de gas. Además, el trifluoruro de boro pasa luego de la zona de alcoholación a la zona de transalcoholación donde se utilizará, con o sin nueva adición de trifluoruro de boro, para hacer que la reacción de transalcoholación siga adelante. Así, pues, en este procedimiento

253338



se obtiene un doble uso del trifluoruro de boro originalmente añadido.

5 Se suministra compuesto aromático alcoholizable devuelto, a través de la tubería 10, para proporcionar un exceso molar de compuesto aromático alcoholizable sobre agente alcoholi-  
lante. Puede utilizarse cualquier exceso molar de compues-  
to aromático alcoholizable, aunque los resultados óptimos se  
obtienen cuando la relación molar de compuesto aromático al-  
coholizable a agente alcoholizante está comprendida entre los lí-  
10 mites de 4: 1, aproximadamente, a 20: 1, aproximadamente, o más.

El reactor 5, es del tipo corriente y contiene un óxi-  
do inorgánico modificado por trifluoruro de boro, dispuesto  
en cada una de las dos zonas separadas 6 y 7. Además el --  
15 reactor puede estar equipado con medios de transferencia tér-  
mica, placas de desviación, bandejas, relleno metálico, me-  
dios de calefacción, etc. El reactor es preferiblemente del  
tipo adiabático y, por tanto, las cargas al reactor se sumi-  
nistrarán preferiblemente con la cantidad requerida de calor  
20 antes de hacer pasar las mismas a dicho reactor. El óxido  
inorgánico con que se rellenan las zonas en el reactor puede  
seleccionarse entre diversos óxidos inorgánicos, entre los  
que figuran alúmina, óxidos de fósforo, dióxido de circonio,  
sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-alúmina-magnesia, sí-  
lice-alúmina-circona, alúmina-óxido de boro, y varios óxidos  
25 inorgánicos que se encuentran en estado natural, con diver-  
sos estados de pureza, tal como bauxita, arcilla (que puede  
o no estar previamente tratada con ácido) y tierra de diato-  
neas. Entre los óxidos inorgánicos arriba mencionados, los  
30 que se modifican más fácilmente por trifluoruro de boro son



215538

la alúmina-gama y alúmina-teta y, por tanto, el uso de una o las dos de estas alúminas modificadas por trifluoruro de boro es preferido. La modificación del óxido inorgánico, particularmente alúmina, puede realizarse antes o durante el paso de los reaccionantes que contienen trifluoruro de boro al reactor. La manera exacta según la cual son modificados los óxidos inorgánicos por trifluoruro de boro no se conoce por completo. Sin embargo, se ha encontrado que la modificación se realiza preferiblemente a una temperatura por lo menos tan alta como la escogida para uso en la zona particular, de manera que el catalizador en dicha zona no presentará un periodo de inducción de actividad. Si el óxido inorgánico se modifica antes del uso, esta modificación puede hacerse in situ (en el reactor) o en una fase de preparación de catalizador aparte. El modo más sencillo de lograr esta modificación es por simple paso de trifluoruro de boro gaseoso sobre un lecho del óxido inorgánico mantenido a la temperatura deseada. Si la modificación del óxido inorgánico con trifluoruro de boro se realiza por paso de la mezcla reaccionante- $\text{BF}_3$  sobre el óxido, el catalizador presentará un periodo de inducción tal que no tendrá lugar de un modo efectivo la reacción completa del agente alcoholante con el compuesto aromático alcoholable y la trans-alcoholación de los compuestos aromáticos polialcoholados devueltos, hasta después de un plazo de, por ejemplo, 12 horas o más.

La reacción de alcoholación puede efectuarse a una temperatura de unos 50°, o menos, hasta unos 250° C., o más. La reacción de alcoholación puede verificarse a una presión desde, aproximadamente, sustancialmente la atmosférica, de preferencia desde unas 15 atmósferas, hasta unas 100 atmósfe-



200338

ras o más. La presión utilizada se selecciona convenientemente para mantener el compuesto aromático alcohilable en fase sustancialmente líquida. Sin embargo, dentro de los límites de temperatura y presión mencionados arriba, no siempre es posible mantener también el agente alcohilante en fase líquida. Así, pues, cuando se utiliza un gas residual de refinería que contiene etileno, como agente alcohilante, el etileno se disolverá en el compuesto aromático alcohilable en fase líquida (y compuesto aromático alcohilado según se forma) en una proporción regida por las consideraciones de temperatura, presión y solubilidad. Sin embargo, una parte de dicho gas de alimentación estará siempre en fase gaseosa. En lo que se refiere a la velocidad de contacto de los reaccionantes con el catalizador, la velocidad espacial a través de la zona de alcoholación puede variarse dentro de los límites de, aproximadamente, 0,1 a, aproximadamente, 20 o más volúmenes de líquido por volumen de espacio catalítico por hora.

Cuando la reacción de alcoholación ha transcurrido hasta el grado deseado, preferiblemente con conversión 100 % del hidrocarburo olefínico, los productos de la zona de alcoholación, que pueden denominarse mezcla de reacción de la zona de alcoholación, pasan desde la zona de reacción de alcoholación 6, a la zona de reacción de transalcoholación 7. Justamente antes de la introducción de dicha mezcla en la zona de transalcoholación 7, los hidrocarburos aromáticos polialcoholados separados del efluente del sistema se mezclan con los que proceden de la tubería 73. La tubería 73, termina en un medio distribuidor de tipo corriente colocado en el interior del reactor 5, por encima de la zona de reacción de transalcoholación 7. La cantidad de hidrocarburo aromático alcohilable inicialmente



258338

cargada en la zona 6, será suficiente para proporcionar un exceso molar del mismo en relación con los grupos alcohol contenidos en los compuestos aromáticos polialcoholados que entran en la zona de reacción de trans-alcoholación. Si es necesario o conveniente, puede añadirse una pequeña cantidad adicional de trifluoruro de boro a la zona de trans-alcoholación por la tubería 74 y la tubería 73. Preferiblemente, se utiliza el mismo óxido inorgánico en la zona de alcoholación y en la de trans-alcoholación. Sin embargo, las condiciones para trans-alcoholación son preferiblemente más severas que para alcoholación, y un medio efectivo para lograr esta severidad incrementada es proporcionando una mayor profundidad o volumen de lecho de óxido inorgánico modificado por trifluoruro de boro en la zona de transalcoholación 7 que el que se utilizó en la zona de alcoholación 6, de manera que los reaccionantes contenidos en la zona de transalcoholación pasan a través de la misma a una velocidad espacial horaria líquida menor que la empleada en la zona de alcoholación 6. Las condiciones utilizadas en la zona de transalcoholación 7, como en el caso de la zona de alcoholación 6, pueden variar dentro de límites relativamente amplios, de tal modo que pueden también utilizarse otros medios para aumentar la severidad en la zona 7. Por ejemplo, la concentración molar de trifluoruro de boro en la zona de transalcoholación 7, puede aumentarse con relación a la mantenida en la zona de alcoholación 6, suministrando trifluoruro de boro adicional por la tubería 74. O también, puede mantenerse una temperatura mayor en la zona de transalcoholación 7, colocando convenientemente medios de calefacción entre las zonas de reacción 6 y 7. En el flujo del sistema ilus



258338

trado en el dibujo, la temperatura en la zona de transalcoholi-  
lación será algo mayor que en la zona de alcoholación, pues-  
to que la reacción de alcoholación es exotérmica. La reac-  
ción de transalcoholación puede efectuarse a una temperatura  
5 desde unos 100° a unos 300° C. o más, y a una presión desde  
alrededor de la atmosférica sustancialmente, preferiblemente  
desde unas 15 a unas 100 atmósferas. También en este caso,  
se selecciona la presión para mantener el compuesto aromáti-  
co alcoholable y el compuesto aromático polialcoholado en fa-  
10 se sustancialmente líquida. Es preferible que haya presente en  
la zona de reacción de transalcoholación desde 1, aproximada-  
mente, a 10, aproximadamente, o más veces, en ocasiones, has-  
ta 20, proporciones molares de compuesto aromático alcohola-  
ble por proporción molar de grupo alcoholo contenido en el  
15 hidrocarburo aromático polialcoholado introducido en dicha  
zona. La velocidad espacial del líquido a través de la zona  
de reacción de transalcoholación 7, puede variar dentro de  
límites relativamente amplios desde, aproximadamente, 0,25  
a, aproximadamente 20 o más volúmenes de líquido por volu-  
20 men de espacio catalítico por hora. Las condiciones de reac-  
ción de trans-alcoholación se ajustan preferiblemente de ma-  
nera que se convierta en compuesto aromático monoalcoholado  
una cantidad suficiente de compuestos aromáticos polialcohol-  
lados, por reacción con compuesto aromático alcoholable para  
25 evitar la acumulación de una cantidad excesiva de material  
polialcoholado en el sistema.

El efluente de la zona de reacción de transalcoholación  
pasa por la tubería 12, en intercambio térmico indirecto  
con compuesto aromático polialcoholado devuelto, y a tra-  
30 vés de la tubería 14, que contiene la válvula de control de



258338

presión 15, a la tubería 16, donde el efluente se enfría y se condensa parcialmente en el cambiador térmico 17, desde donde los gases y los líquidos pasan al tambor "flash" 18. La válvula de control de presión 15, se fija generalmente de manera que se produzca desde la tubería 14 a la 16 una caída sustancial de presión que, en el modo operatorio preferido con una presión superatmosférica de 15 atmósferas o más en las zonas de reacción, es preferiblemente de unas 13,5 atmósferas. Esto logra la condensación de los componentes más densos del efluente al mismo tiempo que permite una vaporización súbita de los gases y una porción del compuesto aromático alcoholizable desde el tambor "flash" 18, a través de la tubería 19. En la tubería 19, otro cambiador térmico 20, mantenido a una temperatura menor que el cambiador 17, logra la condensación de compuesto aromático alcoholizable no condensado que pasa por la tubería 19, con los gases procedentes del tambor "flash" 18. Utilizando la separación del tambor "flash" de baja presión, pueden separarse en el separador 21, la totalidad de los productos contenidos en el efluente que son normalmente gaseosos a temperatura y presión atmosféricas. Los gases separados en el separador 21, se pasan por la tubería 22, a un absorbedor gas líquido en contracorriente, 23. Los materiales condensables contenidos en el separador 21, que comprenden principalmente compuesto aromático alcoholizable, se retiran por la tubería 24, mediante la bomba 25, que pasa por la misma, a través de la tubería 26, a la tubería 10, para devolver a la zona de alcoholilación. Análogamente, se retira un líquido liberado de gas, del tambor "flash" 18, por la tubería 27, mediante la bomba 28, que pasa por la misma a través de la tubería 29, a la zona de fraccionamiento 30, do-



258338

nominalada también columna de benceno.

La zona de fraccionamiento 30, es una columna de destilación fraccionada corriente. En la columna 30, se separa una corriente de compuesto aromático alcoholizable que no ha reaccionado, de efluente de la zona de reacción de transalcoholilación y se recupera por la parte superior de la columna 30, a través de la tubería 31. La zona de fraccionamiento 30 está equipada con un dispositivo corriente de re-ebullición de fondo (40, 41) y con medios de reflujo superior, tal como condensador 32, colector 33, bombas 35 y tuberías de conexión 34, 36 y 37. El producto puro de cabecera que comprende compuesto aromático alcoholizable recuperado se devuelve desde 36 pasando por las tuberías 38 y 10, a la zona de reacción de alcoholilación 6. Los compuestos aromáticos alcoholizados de punto de ebullición más alto, se retiran de la zona de fraccionamiento 30 por la tubería 39 y pasan a la zona de fraccionamiento 42, denominada también columna de etilbenceno.

La zona de fraccionamiento 42, es del tipo corriente y está provista de un circuito de re-ebullición de fondo (53, 54) y medios de reflujo superior que incluyen condensador 44, colector 45, bomba 47 y tubos de conexión 43, 46; 48 y 49. La zona 42, se utiliza para recuperar compuesto aromático monoalcoholizado desecado de los homólogos del mismo de punto de ebullición más alto. El compuesto aromático monoalcoholizado se recupera de la zona 42, como producto de cabecera. El producto puro de cabecera constituido esencialmente por compuesto aromático monoalcoholizado, se retira del sistema a través de la tubería 50, mientras que los hidrocarburos aromáticos polialcoholizados de punto de ebullición



258338

mayor se retiran del fondo de la zona de fraccionamiento 42 por la tubería 51.

Los compuestos aromáticos polialcoholados de punto de ebullición mayor pueden tomarse directamente de la zona de fraccionamiento 42, por las tuberías 51 y 56 para uso como aceite absorbedor en la zona de absorción gas-líquido 23, o pueden someterse a nuevo fraccionamiento. Para uso directo de estos compuestos aromáticos polialcoholados de punto de ebullición mayor en la zona de absorción esta abierta la válvula 52 y las válvulas 58 y 55 están cerradas. Sin embargo, frecuentemente es conveniente, retirar la porción más densa de este material de colas del sistema, y cuando se desea esto, la válvula 52 está cerrada y las válvulas 55 y 58 están abiertas. Los compuestos aromáticos polialcoholados fluyen luego por las tuberías 51 y 57 a la zona de fraccionamiento 59, denominada también columna de polietilbenceno.

La zona de fraccionamiento 59, es también de tipo corriente y está provista con un circuito de re-ebullición (69, 70) y un circuito de reflujo superior que incluye condensador 61, colector 62, bombas 64 y tuberías de conexión 60, 63 65 y 66. Los compuestos aromáticos polialcoholados se fraccionan en la zona 59, para separar el producto devuelto deseado como cabecera de la misma. El compuesto aromático polialcoholado de cabecera puro pasa, por medio de la bomba 64, a través de tuberías 65 y 67, a la zona de contacto gas-líquido en contracorriente 23. La pequeña cantidad de colas se retira de la columna 59 por la tubería 68.

La zona de absorción gas-líquido 23, es una zona de contacto en contracorriente, de diseño normal, cuyo tamaño depende de la cantidad de compuestos aromáticos polialcoholados

253338



dos devueltos suministrados a la misma, y de la cantidad de compuesto aromático que no ha reaccionado, trifluoruro de boro, y gases que no han reaccionado, que pasan a la región inferior de la misma. Los compuestos aromáticos polialcoholados pasan a la parte superior del absorbedor y fluyen allí en sentido descendente en contracorriente con los gases ascendentes introducidos por la tubería 22. Los gases no absorbidos escapan de la zona 23 por la tubería 71, que contiene la válvula de control de presión 72. El compuesto aromático polialcoholado y el material absorbido que contiene trifluoruro de boro y todo el compuesto aromático alcoholable que pueda haber pasado al mismo desde el separador 21, se retiran del fondo de la zona gas-líquido 23, por la tubería 73, y se devuelven a la zona de reacción de trans-alcoholación 7, por medio del cambiador de calor 13.

Los siguientes ejemplos se realizaron en una planta piloto de escala de laboratorio provista de dos reactores separados, medios de separación gas-líquido, medios de fraccionamiento para separar y devolver el exceso de compuesto aromático alcoholable, medios de fraccionamiento para separar y recuperar compuesto aromático monoalcoholado, y medios para devolver compuesto aromático polialcoholado. Los reactores estaban equipados con medios de calefacción separados, de manera que podía controlarse independientemente la temperatura en cada reactor. Cada reactor contenía un lecho de 300 cc. aproximadamente, de alúmina gamma modificada por trifluoruro de boro.

La alúmina gamma modificada por trifluoruro de boro se preparó tratando alúmina gamma con una mezcla gaseosa que contenía 22 volúmenes % de trifluoruro de boro y 78 volúme-

258338



nes % de nitrógeno a una temperatura de unos 149° C. La alumina tratada se cargó en los reactores separados, se calentó a 300° C., y se trató de nuevo con el gas que contenía 22 % de trifluoruro de boro en nitrógeno para asegurar su modificación. Los materiales de alimentación utilizados estaban constituidos por benceno, un gas residual sintético formado por 11 %, aproximadamente, de etileno en nitrógeno, e hidrocarburos bencénicos polietilados producidos en el procedimiento.

EJEMPLO I.

Este ejemplo se presenta para fines comparativos, y se realizó con el reactor de trans-alcoholación primeramente en línea y con el reactor de alcoholación en segundo lugar en línea, y por tanto no de la manera proporcionada por el presente invento. Se hizo pasar un material de alimentación que comprendía bencenos polietilados y benceno a la zona de reacción de trans-alcoholación, se mezcló efluente de la misma con el gas residual sintético y esta alimentación combinada se pasó a la zona de alcoholación. El ensayo se realizó durante un periodo de setenta y dos horas, manteniendo ambos reactores a una presión de 34 atmósferas, teniendo el reactor de trans-alcoholación una temperatura máxima de 153° C. y, teniendo el reactor de alcoholación, una temperatura máxima de 169° C. Se cargó benceno a la velocidad de 450 cc. por hora y polietilbenceno a una velocidad promedio de 30 cc. por hora en el primer reactor. Esto equivale a una relación de benceno a grupo alcohol de 12. El efluente del primer reactor se mezcló con la mezcla gaseosa que contenía nitrógeno y 11 % de etileno. La cantidad de etileno pasada al segundo reactor junto con el efluente del primer reactor, fué 17,9 gramos por hora. La relación de benceno a grupos etilo



258338

en el reactor de alcoholación fué 5. Se añadió trifluoruro de boro a la velocidad de 0,2 gramos/hora al benceno que pasaba al primer reactor o reactor de transalcoholación. Esta cantidad de trifluoruro de boro pasaba con el efluente del primer reactor al segundo reactor.

Durante este ensayo de 72 horas, la conversión de la carga de etileno descendió desde 75 % al principio del ensayo, hasta 48 % al final del mismo. El porcentaje promedio de etileno que reaccionó en la prueba total fué 60 %. Durante este ensayo, se cargaron en la planta 3600 gramos de benceno nuevo y 1290 gramos de etileno. De estas cantidades se obtuvieron 4056 gramos de etilbenceno, lo que equivale a un rendimiento de 87,3 % basado en el benceno que reaccionó.

Se observó, por este ensayo, que la conversión de etileno en la segunda zona de reacción disminuía con el tiempo. Además, hubo una falta de transalcoholación completa, según se comprobó evidentemente por el rendimiento de etilbenceno. Cuando se ensayó el catalizador de la zona de reacción de alcoholación, en cuanto a la actividad antes de empezar el período formal de prueba por paso a través de la misma de benceno y etileno, se encontró que había reaccionado por lo menos 97 % del etileno contenido en la carga. Por consiguiente, el esquema de flujo del presente ejemplo da como resultado una pérdida de estabilidad del catalizador contenido en la zona de reacción de alcoholación.

#### EJEMPLO II.

Este ejemplo ilustra el procedimiento del presente invento, en el que la zona de reacción de alcoholación se coloca en primer lugar, seguida por la zona de reacción de transalcoholación. El etileno y el benceno se cargaron en la prime



25-338

ra zona o zona de alcoholación, seguido de la combinación de bencenos polietilados devueltos con el efluente de la zona de alcoholación antes del paso del mismo a la segunda zona o zona de reacción de transalcoholación. Este ensayo, que se  
5 realizó durante un periodo de 54 horas, se hizo a una presión de 34 atmósferas para ambos reactores, con una temperatura máxima de 172° C., en el reactor de alcoholación, y una temperatura máxima de 204° C. en el reactor de transalcoholación. Se cargó benceno al reactor de alcoholación a la velocidad de  
10 450 cc. por hora, y etileno a la velocidad de 20,5 gramos por hora, en forma de un gas residual sintético constituido por 10,5 % de etileno en nitrógeno. Junto con esta carga, se introdujo también trifluoruro de boro en este reactor a la velocidad de 0,07 gramos/hora. La relación benceno a olefina en  
15 el reactor de alcoholación fué 7:1. El efluente del primer reactor se mezcló con 150 cc. por hora (promedio) de polietilbencenos, y la mezcla se introdujo en el reactor de transalcoholación. Se añadió una nueva cantidad de trifluoruro de boro, de manera que la cantidad total de trifluoruro de boro  
20 que pasó a la zona de reacción de transalcoholación fué 0,27 gramos/hora. La relación molar de benceno a grupos etilo en el reactor de transalcoholación fué de 2, aproximadamente.

La conversión de etileno permaneció en 100 % durante la totalidad del periodo de prueba de 54 horas. Durante el  
25 ensayo, se cargaron en la planta 3290 gramos de benceno nuevo y 1110 gramos de etileno, produciéndose 4073 gramos de etilbenceno, lo que equivale a un rendimiento de 94 % pasado en el benceno que ha reaccionado.

Hubo una reacción completa continuada de etileno, acoplada con un aumento en la producción de etilbenceno sobre la  
30



258338

obtenida en el Ejemplo I, al mismo tiempo que se utilizaba menos benceno y menos etileno. Después de haber completado el período formal de ensayo, se continuó esta prueba durante un período mayor de 700 horas, en cuyo tiempo se demostró que podía lograrse la transalcohilación completa de bencenos polietilados. Esta conversión completa de bencenos polietilados dió como resultado un rendimiento de 100 % de etilbenceno, basado sobre el benceno que había reaccionado.

Simultáneamente con esto, la conversión de etileno permaneció a 100% basada sobre la carga de etileno en la planta, de manera que no se observó desactivación de catalizador.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 25 de Mayo de 1959, bajo el número 815.575, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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 producir compuestos aromáticos monoalcohilados, que se caracteriza por la combinación de las operaciones de: someter una mezcla que contiene trifluoruro de boro, un agente de alcohilación y un exceso molar de compuesto aromático alcohilable a contacto en una zona de reacción de alcohilación con un catalizador que comprende un óxido inorgánico modificado por trifluoruro de boro, someter la mezcla de reacción resultante que contiene compuesto aro-



252338  
mático no reaccionado y compuestos aromáticos mono- y poli-  
alcoholados, junto con una corriente de devolución al ciclo,  
a contacto en una zona de reacción de transalcoholación,  
con un catalizador que comprende óxido inorgánico  
5 modificado por trifluoruro de boro, separar compuesto aromático  
no reaccionado, compuesto aromático monoalcoholado  
y compuestos aromáticos polialcoholados del efluente resultante  
de la zona de reacción de transalcoholación, devolver a  
al ciclo dicho compuesto aromático no reaccionado a la zona  
10 de reacción de alcoholación, recuperar dicho compuesto aromático  
monoalcoholado como producto del proceso, y devolver por lo menos  
una parte de dichos compuestos aromáticos polialcoholados como  
dicha corriente de devolución al ciclo a la zona de reacción de  
transalcoholación.

15 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque  
la mezcla de compuestos introducida en la zona de reacción de  
transalcoholación es puesta en contacto en ella con el óxido  
inorgánico modificado por trifluoruro de boro en condiciones de  
reacción más severas que las mantenidas en la zona de reacción  
20 de alcoholación.

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado  
porque se mantiene trifluoruro de boro en cada una de las zonas  
de reacción separadas de alcoholación y transalcoholación en una  
cantidad sustancialmente dentro de la gama de 0,1 mgs. a 0,8  
25 grs. por gramo mol del agente de alcoholación introducido en  
dicha zona de reacción de alcoholación.

4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 3º,  
caracterizado porque cada una de las reacciones de alcoholación  
y transalcoholación en las zonas de reacción  
30



# 258338

separadas se efectua en presencia de un catalizador del grupo de la gamma alúmina modificada por trifluoruro de boro y theta alúmina modificada por trifluoruro de boro.

5 5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque el agente de alcoholación es una mono-olefina y el compuesto aromático alcoholable es un hidrocarburo bencénico que se introduce junto con el trifluoruro de boro en la zona de reacción de alcoholación y la mezcla de reacción introducida desde la zona de reacción de alcoholación, en la zona de reacción de transalcoholación está sustancialmente libre de monoolefinas sin reaccionar.

15 6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado porque en esencia todos los compuestos aromáticos polialcoholados separados del efluente de la zona de reacción de transalcoholación se mezclan con la mezcla de reacción que está siendo introducida desde la zona de reacción de alcoholación en la zona de reacción de transalcoholación.

20 7º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 2º, y 3º, caracterizado porque se añade trifluoruro de boro en tal cantidad a la mezcla de reacción que se está introduciendo desde la zona de reacción de alcoholación en la zona de reacción de transalcoholación que el trifluoruro de boro esté presente en la última zona en una concentración mayor que la mantenida en la zona de reacción de alcoholación.

25 8º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 7º, caracterizado porque la zona de reacción de transalcoholación se mantiene a una temperatura de reacción más alta que la mantenida en la zona de reacción de alcoholación.



25338

ción.

9º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 8º, caracterizado porque se mantiene en la zona de reacción de transalcoholación una mayor cantidad de óxi-  
do inorgánico modificado por trifluoruro de boro que en la zona de reacción de alcoholación.

10 10º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 9º, caracterizado porque la mezcla de compuestos introducida en la zona de reacción de alcoholación es puesta en contacto con el catalizador que está en la misma a una temperatura de sustancialmente 50 a 250º C, una presión de 1, a 100 atmósferas, y una velocidad espacial horaria de líquido en la gama de 0,1 a 20, y la mezcla de compuestos introducida en la zona de reacción de transalcoholación es puesta en contacto con el catalizador que está en la misma a una temperatura de sustancialmente 100, a 300º, una presión de 1, a 100 atmósferas y una velocidad espacial en la gama de 0,25 a 20.

11º.- "Un procedimiento para producir compuestos aromáticos monoalcoholados".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiseis hojas y la siguiente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, P.A. 15 día de 1954

Alberto de...  
*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

258338

