

P.- 23.000

Case 970.



27 SEP. 1962

278426

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 18 de Junio de 1962, con el nº 278.426

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 ELIMINAR IMPUREZAS DE COMPUESTOS DE AZUFRE DESDE UN HALURO DE BORO"

La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar de los haluros de boro las impurezas constituidas por compuestos de azufre.

5 La invención se encamina en particular a la producción de trifluoruro de boro gaseoso purificado, importante sustancia química que se utiliza no sólo como producto químico intermedio sino también como catalizador o componente de catalizadores en diversas reacciones como, por ejem-



plo, en la producción de hidrocarburos aromáticos alcoholados.

Sabido es que el trifluoruro de boro puede emplearse como catalizador para la alquilación o alcoholación de hidrocarburos aromáticos con hidrocarburos insaturados. Por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno tolueno, tetralina y naftaleno han sido condensados con etileno, propileno, isononileno y ciclohexeno en presencia de trifluoruro de boro, con la producción de los correspondientes derivados de hidrocarburos aromáticos, mono y polialcoholados. En estos procedimientos, se utilizaron como catalizador cantidades bastante voluminosas de trifluoruro de boro. Más recientemente se ha visto que la alcoholación de hidrocarburos aromáticos con compuestos de acción olefínica se facilita de modo sorprendente utilizando el trifluoruro de boro en unión de un catalizador consistente esencialmente en un óxido inorgánico esencialmente anhidro, modificado por tratamiento con trifluoruro de boro.

Ahora bien, resulta que el trifluoruro de boro empleado en la preparación de este catalizador tiene que ser bastante puro. La pureza de los trihaluros de boro, y en particular del trifluoruro de boro, obtenibles de fuentes comerciales, es usualmente superior al 99,5% pero siempre menor del 100%. Las principales impurezas que se encuentran en este trifluoruro de boro obtenible en el comercio son el dióxido de azufre, tetrafluoruro de silicio, sulfato y aire. Estas impurezas se originan en las materias primas utilizadas en la fabricación del trifluoruro de boro, o son inherentes a su método de fabricación y subsisten en el producto final.

La experiencia en el uso de este trifluoruro de boro obtenible en el comercio, como catalizador de alquilación

278426



ha demostrado que las impurezas constituidas por compuestos de azufre son las más perjudiciales en la producción de hidrocarburos aromáticos alcoholados. La presente invención tiene a eliminar del trifluoruro de boro y de los haluros de boro en general estas impurezas constituidas por compuestos de azufre. Por consiguiente, la invención comprende un procedimiento para eliminar de un haluro de boro las impurezas constituidas por compuestos de azufre, procedimiento que incluye las etapas de poner en contacto dicho haluro de boro con un hidrocarburo líquido, absorber al menos una parte de dichas impurezas en dicho hidrocarburo, y recuperar el haluro de boro purificado. Estas impurezas sulfurosas pueden incluir asimismo los óxidos de azufre, tales como el monóxido de azufre, dióxido de azufre, sesquióxido de azufre y trióxido de azufre, los oxácidos de azufre tales como el ácido sulfofílico, ácido sulfuroso, ácido hidrosulfuroso o sulfhídrico, ácido tiosulfuroso y ácido sulfúrico, y sus derivados conocidos como sales de oxácidos con azufre, tales como las que contienen como átomos centrales en especial los metales sodio, potasio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, berilio y magnesio. Además, se encuentran a veces como impurezas los derivados alquílicos del sulfato de hidrógeno, incluidos, por ejemplo, los derivados monoalquílicos del sulfuro de hidrógeno conocidos como ticalcoholes o mercaptanos, y los derivados dialquílicos del sulfuro de hidrógeno conocidos como tioéteres o sulfuros.

En los hidrocarburos preferidos como medio de absorción en el procedimiento de esta invención se incluyen

278426



27 SEP

las parafinas, cicloparafinas y los aromáticos. El hidrocarburo se utilizará en la fase líquida, y de preferencia se encontrará en estado esencialmente anhidro.

Son parafinas el butano normal, isobutano, pentano normal, isopentano, neopentano, hexano normal, etc. Las cicloparafinas adecuadas son el ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y similares. Entre los hidrocarburos aromáticos adecuados se incluyen el benceno, tolueno, ortoxileno, metaxileno, para-xileno, etilbenceno, orto-etiltolueno, meta-etiltolueno, para-etiltolueno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno o mesitileno, propilbenceno normal, isopropilbenceno y similares. Son preferidos como disolventes hidrocarburoados los hidrocarburos aromáticos monocíclicos, esto es, los hidrocarburos bencénicos. Entre los hidrocarburos aromáticos alquílicos de peso molecular superior se incluyen, por ejemplo, el hexilbenceno, nonilbenceno, dodecilbenceno, pentadecilbenceno, hexiltolueno, noniltolueno, dodeciltolueno, pentadeciltolueno, y otros "alcoholatos" en los que el grupo alquílico ligado al núcleo aromático varía en tamaño desde alrededor de C_9 a aproximadamente C_{18} . Otros medios de absorción adecuados incluyen los hidrocarburos aromáticos que, en condiciones de absorción especificadas dependientes del punto de fusión del aromático elegido, se encontrarían en forma líquida; como, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos con dos o más grupos arílicos, como el difenilo, difenilmetano, trifenilo, trifenilmetano, fluorano, estilbena y similares. Otros hidrocarburos aromáticos adecuados son el naftaleno, alfa-metilnaftaleno, beta-metilnaftaleno, antraceno, fenantreno, naftaceno y rubreno. De los hidrocarburos aromáticos se prefiere en particular el ben-



ceno mismo.

Con arreglo al procedimiento de la presente invención la eliminación de las impurezas sulfúreas se efectúa del mejor modo en presencia de un hidrocarburo líquido a una temperatura de unos 0°C o menor a unos 300°C o mayor, y de preferencia a una comprendida aproximadamente entre 20°C y 230°C, aun cuando la temperatura exacta necesaria dependerá del hidrocarburo que en particular se emplee. El proceso de absorción o lavado se realiza usualmente a una presión comprendida aproximadamente entre la atmosférica y unas 200 atmósferas. Ahora bien, la presión puede ser una cualquiera conveniente, a la cual el hidrocarburo utilizado se halle sensiblemente en fase líquida,

El haluro de boro será tratado de preferencia en la fase gaseosa, aun cuando puede trabajarse en fase líquida, especialmente en el caso de los haluros de boro menos volátiles que el trifluoruro de boro. El procedimiento de la invención puede llevarse a efecto de modo bien discontinuo o bien continuo, y el contacto efectivo entre el haluro de boro y el hidrocarburo puede realizarse con corrientes paralelas o bien a contracorriente. Aquellas personas familiarizadas con la materia comprenderán fácilmente que los procedimientos arriba expuestos en general pueden experimentar modificaciones o adiciones más o menos obvias sin salirse por ello del ámbito de la invención.

El procedimiento de la presente invención se aclara por medio de los ejemplos que siguen.

Ejemplo 1

Se ilustra con este ejemplo la eficacia del procedimiento de la presente invención, empleando un hidrocarburo aromático líquido esencialmente anhidro para separar el dióxido de azufre de una mezcla gaseosa de trifluoruro de boro y dióxido

27 SEP 1958

de azufre. El trifluoruro de boro, tanto purificado como sin purificar, se utilizó en unión de alúmina modificada con trifluoruro de boro como catalizador para la alquilación de benceno con etileno.

5 El tubo de reacción de alquilación fué cargado con un catalizador preparado en forma de esferas de 1,6 mm de diámetro. El catalizador se preparó por tratamiento de una alúmina activada con BF_3 . El preparado resultante contenía alrededor de 6% en peso de flúor y tenía las propiedades físicas siguientes: área superficial, $146\text{m}^2/\text{g}$ (metros cuadrados por gramo); volumen de poros $0,591\text{ cm}^3/\text{g}$; diámetro de poros 162 Å; y densidad aparente $0,525\text{ g/ml}$. Del catalizador se pusieron en el recipiente de reacción $60/\text{ml}$ (31,5 g). El trifluoruro de boro se añadió a las sustancias en reacción en forma de mezcla al 3% en nitrógeno seco.

15 El reactivo de benceno era esencialmente puro, y estaba seco. La composición de la olefina de carga o alimentación durante las primeras 72 horas de tratamiento fué la siguiente: nitrógeno, 90,7% molar; etileno, 9,3% molar. La composición de la carga olefínica durante las 192 horas sucesivas en la corriente fué: nitrógeno, 89,5% molar; etileno, 10,5% molar.

20 El benceno y la olefina de reacción se introdujeron en el tubo de reacción a una temperatura de 150°C y una presión de 34 atmosferas. El benceno entraba a razón de 1,5 ml por hora por milimetro de catalizador presente en el tubo de reacción, y la olefina diluida se introdujo a razón de 0,14 moles por mol de benceno. El trifluoruro de boro se mezcló con nitrógeno seco a una concentración de 3% de BF_3 , y fué introducido en el tubo de reacción bien en estado depurificado

27 SEP 1954



(después de pasar por un dispositivo de absorción que contenía benceno) o bien sin purificar (y en este caso no se pasó por el absorbedor). El trifluoruro de boro se introdujo a razón de 0,105 gramos por mol de etileno. Inicialmente el trifluoruro de boro que contenía 0,18% en peso de SO₂ se hizo pasar por el absorbedor (a la temperatura ambiente y una presión de trabajo de 34 atmósferas), reduciéndose así la concentración de SO₂ a menos de 0,07 en peso, en el trifluoruro de boro. Al cabo de 73 horas de funcionamiento la carga de trifluoruro de boro se derivó en torno al absorbedor, dejando de pasar por éste, con el resultado de que la concentración de SO₂ volvió inmediatamente a alrededor de 0,18% en peso, donde se quedó durante las 71 horas siguientes. Durante el periodo transcurrido de las 144 a las 192 horas en corriente, se agregó al trifluoruro de boro una proporción de SO₂ suficiente para elevar el contenido de SO₂ en aquél a 41,8%. A continuación, al final de la prueba, a las 264 horas en corriente, se hizo pasar el BF₃ en burbujas a través del absorbedor, con el resultado de que el contenido de SO₂ se volvió a reducir a menos del 0,07% en peso. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla que sigue:

Ensayo nº:	1	2	3	4
Tiempo, horas	1 - 72	72 - 143	143-192	192-264
Trifluoruro de boro purificado	sin purificar	sin purificar	sin purificar	purif.
Concentración de SO ₂	< 0,07	0,18	41,8	< 0,07
% conversión de etileno en aromaticos alcohilados	100	100	71	100

Es de notar que la actividad de etilación del catali-

278426

27 SEP



zador después de haber sido fuertemente rebajada por contaminación con SO_2 , fué devuelta a la actividad original o primitiva, ya que la conversión de etileno en etilbenceno y dietilbenceno fué similar en ambos períodos de ensayo, números 1 y 4.

Ejemplo II

En una operación igual a la del ejemplo I, pero en la cual el lavador de trifluoruro de boro se llenó con heptano normal en lugar de benceno, la reducción en la concentración de SO_2 que se obtuvo haciendo pasar el BF_3 por el lavador, fué aproximadamente la misma que en el caso del benceno.

Ejemplo III

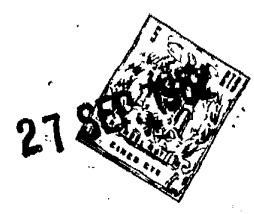
Una corriente gaseosa consistente en tricloruro de boro en nitrógeno, y enriquecida con una pequeña proporción de metil-mercaptano, se hizo pasar por un absorbedor que contenía tolueno a la temperatura ambiente y a unas 34 atmósferas de presión efectiva. El tricloruro de boro recuperado se hallaba sensiblemente exento de metil-mercaptano.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de Norteamérica el día 19 de Junio de 1961, bajo el nº 117.781, se acoje a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley de Propiedad Industrial.

N O T A

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

272426



tes.

5 1.- Un procedimiento para eliminar impurezas de compuestos de azufre a partir de un haluro de boro, que comprende poner en contacto dicho haluro de boro con un hidrocarburo líquido, absorber por lo menos una parte de dichas impurezas en dicho hidrocarburo y recuperar un haluro de boro purificado.

10 2.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual el haluro de boro en fase gaseosa es puesto en contacto con un hidrocarburo líquido sustancialmente anhidro.

15 3.- Un procedimiento según los puntos 1 o 2, en el cual el haluro de boro es puesto en contacto con el hidrocarburo a una temperatura dentro de la gama de aproximadamente 0° a aproximadamente 300°C y a una presión dentro de la gama de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 atmósferas.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual el haluro de boro es puesto en contacto con un hidrocarburo aromático.

20 5.- Un procedimiento según el punto 4, en el cual el haluro de boro es puesto en contacto con benceno.

6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el haluro de boro es trifluoruro de boro.

25 7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual la impureza de compuesto de azufre consiste predominantemente en un óxido de azufre.

30 8.- Un procedimiento según el punto 7 en el cual una corriente de trifluoruro de boro, que contiene una cantidad de trióxido de azufre suficiente para deprimir la actividad catalítica de dicho trifluoruro de boro para la reacción de alcoholación de hidrocarburos aromáticos con agentes

27 SEP 

que actúan como las olefinas, es puesta en contacto con una alimentación de benceno a desde 20 a 230° C y a una presión de reacción de alcoholación y el trifluoruro de boro resultante, que contiene una cantidad reducida de trióxido de azufre es introducido en la zona de la reacción de alcoholación.

9.- Un procedimiento para eliminar impurezas de compuestos de azufre desde un haluro de boro.

Tal y como se ha descrito en la presente Memoria y para los fines que se han especificado,

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 SEP. 1962

P. A.

Alberto de Elzaburu
Dir. Ptol.

278426

A.C.