

18 MAR 1963

P- 24.335

G.543



1963

286 181

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 111 West 50th Street, Nueva York, N.Y., E.U.A., por:

" EL PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UN CATALIZADOR DE ARCILLA ACIDA "

---

"UN PROCEDIMIENTO DE ACTIVACION ACIDA DE ARCILLAS MINERALES"

Este invento se refiere a un procedimiento de activación ácida de una arcilla mineral del tipo de alúmina-silicio en presencia de un compuesto fenólico.

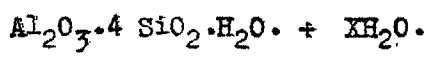
5 Es bien sabido en las arcillas del tipo de la bentonita se activan primero por tratamiento con ácidos minerales tales como ácido clorhídrico sulfúrico, etc., en una o más fases de condiciones variables de temperatura, etc., para producir tierras de blanqueo y materiales catalíticos acti-  
10 vos para el cracking de hidrocarburos líquidos de elevado



punto de ebullición, para la polimerización de olefinas y en la alcoholación de compuestos fenólicos. En todos

los procedimientos de activación conocidos, sustancialmente, es decir, el tratamiento ácido, el ácido mineral es añadido a una suspensión acuosa de la arcilla o el ácido mineral diluido es añadido directamente a la arcilla en bruto o seca y el blanqueo se realiza a diversas temperaturas.

La arcilla bentonita, cuyo mineral característico es usualmente montmorillonita, es esencialmente un alúmino-silicato hidratado y tiene la composición:



Muchas arcillas que contienen minerales del tipo de la montmorillonita han sido denominadas bentonita. Estas arcillas tienen una estructura microcristalina definida en la cual el magnesio, el aluminio y el silicio forman parte de la red cristalina y en las áreas interplanarias entre las redes -además de una cantidad variable de agua- hay presentes metales alcalinos tales como calcio, magnesio, etc., que están asociados con la red en una relación de permutación iónica o de bases. Los análisis por rayos X han establecido las semejanzas estructurales y se sabe ahora que, dentro de la red, pueden tener lugar sustitución y reemplazamiento extensos.

El procedimiento para activar arcilla bentonita supone en general la separación de impurezas detrimientarias tales como los carbonatos de magnesio, de calcio y de hierro, así como otras impurezas que están presentes en cantidades variables; los iones de permutación de bases; el agua de la red; una parte del magnesio de la red; una par-

te del aluminio de la red y un poco, si lo hay, del silicio de la red. Parece que la actividad catalítica de una arcilla bentonita no se desarrolla en gran escala hasta que es afectada la red cristalina.



5           La actividad ácida, o el tratamiento preliminar con ácido, se efectúa usualmente, aunque necesariamente no está limitada a ellos, por procedimientos conocidos tales como se emplean en la fabricación de arcillas decolorantes. Normalmente, el tratamiento ácido  
10           (en frío) se lleva a cabo en la montmorillonita mineral (bentonita), en forma finamente dividida mientras la arcilla mineral está suspendida en agua en forma de una lechada a la cual se añade el ácido mineral, tal como ácido clorhídrico o sulfúrico, o el ácido mineral  
15           diluido es añadido directamente a la arcilla mineral finamente dividida. En cualquier caso, la relación ponderal de ácido frío a arcilla mineral seca puede variar de 20 a 100% aproximadamente referida a la base anhidra pero, con preferencia, la relación es del orden de 30 a 40%. La mezcla de la arcilla mineral y el  
20           ácido se calienta a unos 71-99°C. durante un período de tiempo que fluctúa entre 2 y 12 horas y luego se lava con agua y se filtra. Los tratamientos ácidos de los tipos montmorilloníticos de arcilla se describen  
25           en las patentes norteamericanas Números 1.397.113, 1.579.326, 1.642.871, 2.470.872, 2.472.489, 2.484.828, 2.553.239 y muchas otras que son demasiado numerosas para mencionarlas, todas las cuales son bien conocidas para los expertos en ésta técnica. La arcilla  
30           tratada con ácido, después de secada de cualquier ma-



nera conocida o deseada, se lleva luego a la forma de masas agregadas tal como por granulación, pulverización, moldeo, extrusión y similares y se utiliza como catalizador en la conversión de aceites hidrocarbonados y en la alcoholación de fenoles con hidrocarburos olefinicos.

La activación de productos minerales naturales con inclusión de las arcillas de la clase del caolin así como las de la clase de la montmorillonita con ácido sulfúrico concentrado es también conocida y en ella la arcilla en bruto es mezclada con el ácido después de lo cual se madura a temperatura elevada para completar la reacción de sulfatación. Luego, la arcilla sulfatada es mezclada con agua para efectuar la disolución de los sulfatos solubles. También se ha propuesto someter las arcillas sulfatadas a descomposición térmica a temperaturas superiores a 593°C. seguida por tratamiento con disolvente ácido para eliminar la alúmina y otros componentes ácidos dejando un residuo que está compuesto sustancialmente por sílice. En lugar del tratamiento con disolvente ácido, la arcilla sulfatada puede ser sometida a tratamiento a temperaturas elevadas en presencia de agentes reductores o hidroxí compuestos orgánicos miscibles con ácido sulfúrico para efectuar la descomposición de los sulfatos metálicos y expulsar los óxidos de azufre y otros volátiles que pueda haber presentes.

El objeto principal del presente invento es crear un procedimiento simplificado por el cual cualquier arcilla en bruto del tipo de sílice-alúmina es activada con un ácido mineral en presencia de un compuesto fenó-

286181



lico con 6 a 25 átomos de carbono para formar el catalizador deseado después de un período de contacto adecuado y el catalizador es empleado en la alcoholación del compuesto fenólico sin necesidad de separar y secar el catalizador y recuperar el compuesto fenólico.

Otros objetos y ventajas se harán mas claramente evidentes por la siguiente descripción.

Hemos descubierto que las arcillas en bruto del tipo sílice-alúmina, es decir, bentonita, montmorillonita, compuestos absorbentes sintéticos de sílice-alúmina, tierra de batán y todas las otras arcillas similares que están disponibles en el comercio bajo diversos nombres distintivos, son transformados fácil, eficaz y económicamente en catalizadores de arcilla activos tratando la arcilla con un ácido mineral en presencia de un compuesto fenólico con desde 6 hasta 25 átomos de carbono a una temperatura que fluctúa desde la ambiente hasta 88°C.

Después de un período de contacto adecuado que oscila desde  $\frac{1}{2}$  a 5 horas, el catalizador formado se deja en la suspensión del compuesto fenólico y se emplea directamente en la alcoholación del compuesto fenólico por la adición de un hidrocarburo alqueno, es decir, un hidrocarburo olefínico con 2 a 18 átomos de carbono sin necesidad de separar y secar el catalizador y recuperar el compuesto fenólico. En otros términos, el catalizador activado por ácido en suspensión del compuesto fenólico es empleado directamente en la alcoholación del compuesto fenólico de acuerdo con un procedimiento usual para dar un rendimiento sustancialmente elevado del fenol alcoholado. De hecho, la arcilla resultante tratada con

286181



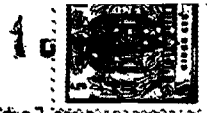
ácido, en suspensión del compuesto fenólico, muestra una capacidad alcoholante superior a los catalizadores de arcilla mineral activados por ácido comercialmente disponibles. Al ser aislada, la arcilla sirve como catalizador para la polimerización de olefinas tales como buteno, octeno, noneno, dodeceno y similares para dar poliolefinas de mayor peso molecular.

Para los fines del presente invento, preferimos emplear cualquier arcilla en bruto del tipo de sílice-alúmina, cuyo análisis, calculado sobre base libre de volátiles, muestre los constituyentes siguientes:

	<u>Por Ciento</u>
Silice (SiO <sub>2</sub> )	de 60 a 74,0
Oxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	de 12 a 22
Oxido ferrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	de 1,5 a 5,0
Oxido de Magnesio (MgO)	de 1,0 a 7,0
Oxido de Calcio (CaO)	de 0,25 a 3,0

Las arcillas en bruto que se conforman con el análisis anterior están disponibles comercialmente y pueden obtenerse bajo diversas denominaciones tales como por ejemplo, Pikes Peak (arcilla de montmorillonita) sub-bentonita de Cheto Mine en Arizona, Ayo-Ben de Wyoming Bentonite, Aquagel de Baroid Div. de Nat. Lead, Volclay de American Colloid Co., bentonita Panther Creek de American Colloid Co., etc.,

Los compuestos fenólicos adecuados que pueden emplearse como medios para producir el catalizador activado por ácido incluyen fenol, o-, m-, y p-cresol, 2,4-xilenol, timol, alfa- y beta-naftol, 5-antrol, 2-piro-catequina,



resorcina, pirogalol, floroglucina, 1,2-dihidroxi naftaleno,  
butilo terciario fenol; 2,4,6-tributil fenol, octil fenol,  
nonil fenol, dodecil fenol, octadecil fenol, diisobutil  
cresol, p-cloro fenol, pentadecil 2-naftol, y similares.

5 Ha de observarse que cualquier compuesto fenólico, susti-  
tuído o no con grupos alcoholilo, puede emplearse con la úni  
ca limitación de que el compuesto fenólico, sustituido o  
no, esté libre de grupos básicos que perturbarían la acti-  
vación con ácido.

10 El procedimiento del presente invento es particular-  
mente único y comercialmente útil porque el medio usado pa-  
ra la activación del catalizador, es decir, el compuesto  
fenólico, puede ser identico al producto final para cuya  
preparación se usa el catalizador, por ejemplo, la arcilla  
15 lla en bruto puede ser activada con un ácido mineral en  
presencia de un fenol alcoholilado específico con 2 a 18  
átomos de carbono en la cadena alcoholica y la mezcla re-  
sultante de suspensión de catalizador, después de la acti-  
vación con ácido, puede añadirse a una mezcla de un hidro-  
20 carburo olefínico de 2 a 18 átomos de carbono y un compues-  
to fenólico, o viceversa; la mezcla catalizadora es emplea-  
da luego para catalizar la reacción al mismo fenol alcoholi-  
lado o uno distinto. La economía de tiempo, mano de obra,  
equipo y secado, operaciones todas que intervienen en la  
25 preparación de un catalizador de arcilla activado por áci-  
do por un proceso separado, resultará muy evidente por los  
ejemplos ilustrativos que damos luego.

Los hidrocarburos alquénicos, es decir, hidrocarburo-  
ros olefínicos con dos a 18 átomos de carbono, que pueden  
30 emplearse en la alcoholación de los compuestos fenólicos



presentes en la mezcla catalítica, después de la activación con ácido, quedan ilustrados por los siguientes: propileno, dipropileno, butileno, isobutileno, diisobutileno, penteno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno y similares.

5

Al preparar el catalizador de arcilla activado por ácido del presente invento, la arcilla en bruto es mezclada con el compuesto fenólico con buena agitación hasta que se obtenga una mezcla uniforme. La mezcla puede prepararse en cualquier recipiente usual equipado con agitador, medios de caldeo (para ciertas mezclas) y un termómetro. El calor puede ser suministrado por fuentes exteriores, tales como tubos con agua caliente, tubos con vapor o resistencias eléctricas. La temperatura durante la agitación puede oscilar desde la temperatura ambiente hasta 190°C. A temperaturas superiores al ambiente, es decir, desde unos 43 a unos 200°C., prácticamente todos los compuestos fenólicos, sustituidos y sin sustituir, se fundirán o se aproximarán a su punto de fusión. Sin embargo, para los fines del presente invento preferimos operar a una temperatura dentro de los límites de 25 a 125°C. La presión puede ser atmosférica, sub-atmosférica o super-atmosférica. No obstante, se prefiere la presión atmosférica.

10

15

20

25

La proporción de la arcilla en bruto del tipo de sílice-alúmina puede variar de 5 a 100 partes en peso por 100 partes del compuesto fenólico. Sin embargo, se prefiere emplear de 10 a 50 partes en peso de la arcilla en bruto del tipo de sílice alúmina con 100 partes en peso del compuesto fenólico. El ácido mineral puede

30

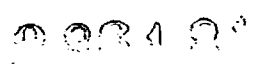
3348



variar de 4 a 20 partes en peso por 100 partes en peso  
de la arcilla en bruto. El ácido mineral puede ser  
clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico o mezclas de  
los mismos. En lugar de los ácidos minerales se pueden  
5 emplear ácidos orgánicos enérgicos tales como, por ejem-  
plo, ácidos tricloroacético, dicloroacético, tribromoacé-  
tico, trifloroacético, triyodoacético, diyodoacético,  
bencenosulfónico, xilenodisulfónico, etc.,

La relación ponderal del ácido mineral, mezclas  
10 de los mismos, o de cualquiera de los citados ácidos  
enérgicos, referida a la base anhidra respecto a la arcilla  
en bruto, puede variar desde 4 partes a 20 partes en  
peso por 100 partes en peso de la arcilla bruta. La mez-  
cla de ácidos, referida a base anhidra, puede variar de  
15 1 a 10 partes en peso de ácido sulfúrico y desde 10 a 1  
partes en peso de ácido clorhídrico, de ácido fosfórico,  
de ácido nítrico, etc., El ácido mineral o los ácidos or-  
gánicos enérgicos empleados por si mismos no deben estar  
demasiado diluídos. En otras palabras, la concentración  
20 de tales ácidos debe estar entre 40 y 95%. Los ácidos mi-  
nerales anhidros, tales como el ácido sulfúrico al 100%,  
pueden emplearse efectivamente pero no son tan eficaces  
como los ácidos de menos concentración.

Una vez que la mezcla o la suspensión de la arcilla  
25 en bruto y el compuesto fenólico ha sido acidificada,  
la mezcla ácida resultante se agita y se calienta a una  
temperatura que varía desde la ambiente a 190°C. durante  
un período de tiempo que va desde  $\frac{1}{2}$  hora hasta aproxima-  
damente un máximo de 10 horas. El tiempo real necesario  
30 para completar la activación dependerá de la naturaleza





o del carácter del compuesto fenólico empleado en la  
 mezcla. Por ejemplo, si el compuesto fenólico es nonil-  
 fenol, la reacción de activación con ácido tiene lugar  
 a temperatura aproximadamente ambiente, es decir, de unos  
 25°C., con un período menor de tiempo de contacto.

Después de que la arcilla en bruto ha sido acti-  
 vada con ácido, es decir, ha sido convertida en un ca-  
 talizador, la alcoholación necesaria se lleva a cabo  
 de la manera usual a una temperatura que varía desde  
 60 a 190°C., ya sea por adición simultánea de un hidro-  
 carburo alqueno de 2 a 18 átomos de carbono y cualquie-  
 ra de los compuestos fenólicos con una posición libre  
 para sustitución, ya sea una mezcla de los mismos.

En la citada operación, el método de adición pue-  
 de alterarse cargando la mezcla catalizadora en el fe-  
 nol o en el hidrocarburo olefínico y añadiendo luego  
 el segundo componente a medida que prosigue la reacción.  
 A la inversa, puede cargarse en la mezcla catalizadora  
 el fenol o hidrocarburo olefínico, añadiendo también  
 el segundo componente a una velocidad de adición contro-  
 lada.

Para que le presente invento pueda comprenderse  
 mejor y mas específicamente, se hará referencia a los  
 siguientes ejemplos ilustrativos. Todas las partes cita-  
 das están en peso a menos que se diga otra cosa.

Ejemplo - I

En un matraz de 2 litros y 3 bocas equipado con  
 agitador y termómetro se cargaron 150 partes de una ben-  
 tonita № 49 de malla 200 (obtenida de Whittaker, Clark  
 and Daniels) y 500 partes de nonilfenol. La mezcla se

10 MA



agitó hasta que se volvió uniforme y luego se añadieron  
con agitación 34 partes de ácido sulfúrico al 78%. La  
mezcla se agitó durante 1 hora a la temperatura ambien-  
te (25°C.) y se usó inmediatamente para las siguientes  
5 reacciones:

#### Alcoholación

En un matraz de 1 litro y cuatro bocas equipado  
con agitador, termómetro y condensador de reflujo enfria-  
do por agua se cargaron 235 partes de fenol USP (2,5M),  
10 252 partes de noneno (2,0M) y 23 partes de la mezcla ca-  
talizadora del ejemplo I.

La mezcla se calentó a 90°C. con agitación duran-  
te un período de 3 horas. El catalizador se separó por  
filtración, 425 partes del filtrado se fraccionaron a 10  
15 mm. de presión a través de una columna de laboratorio de  
Vigreux dando 17 platos teóricos para obtener 365,2 par-  
tes de nonilfenol, además del suministrado por la mezcla  
catalizadora, que destilaban dentro de la gama de 155°C.  
a 181°C. a 10 mm. y con un índice de refracción  $n_D^{25}$  de  
20 1,5110. Rendimiento: 95,5%.

#### Polimerización

400 partes del catalizador del ejemplo I se filtra-  
ron sobre un embudo de Buchner dando unas 140 partes de  
torta de filtro. La torta se lavó luego con 3 porciones  
25 de 200 partes de acetona para separar el nonilfenol. Ren-  
dimiento: 101 partes de catalizador seco.

En un matraz de 2 litros y 3 bocas provisto de agi-  
tador, termómetro y condensador de reflujo enfriado por  
agua se cargaron 400 partes de un dímero de isobutileno  
30 (octeno comercial) y 50 partes del catalizador seco. La

2861



mezcla se hizo refluir durante un período de 6 horas. Se observaron los siguientes cambios indicadores de polimerización:

	<u>Inicial</u>	<u>Final</u>
5      Viscosidad (cps.)	0,8068	4,750
Indice de yodo	246,8	167,9
Indice de refracción ( $N_D^{25}$ )	1,4088	1,4422

El componente principal de la mezcla se identificó como tetramero de isobutileno.

10

#### Ejemplo II

En un matraz de 2 litros y 3 bocas equipado con agitador, termómetro y condensador se cargaron 150 partes de Aquagel (obtenida de Baroid Div. de National Lead Co.), 400 partes de dodecilfenol, 27 partes de ácido sulfúrico al 78% y 15 partes de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se agitó durante 1 hora a 70°C. y se usó para las siguientes reacciones:

15

#### Alcoholilación A

En un matraz de 1 litro y 4 bocas equipado con agitador, termómetro y condensador enfriado por agua se cargaron 117,5 partes de fenol USP (1,25M) y 16 partes de mezcla catalizadora del ejemplo II. Dentro de esta mezcla, a 50°C., se incorporaron 168 partes de dodeceno (1,0M) durante un período de 30 minutos. La mezcla se calentó a 60 grados con agitación durante 4 horas. El filtrado se destiló para dar dodecilfenol con un índice de refracción  $N_D^{25}$  de 1,5070. Rendimiento: 79,0%.

25

#### Alcoholilación B

Se repitió la alcoholilación A con la excepción de que se filtraron 16 partes de la mezcla catalizadora pa-

30

2851



ra dar unas 6 partes de torta de catalizador húmeda. Luego se usó ésta con cantidades idénticas de fenol y dodece no como en la alcoholación A para dar sustancialmente el mismo rendimiento de 79%.

5

Ejemplo III

En un matraz de 5 litros y 3 bocas equipado con agitador, termómetro y condensador se cargaron 10,0 partes de bentonita Volclay Nº 49 (obtenida de Whittaker, Clark & Daniels) y 150 partes de fenol USP fundido (a unos 70 grados). Mientras se mantenía la temperatura de 70°C. se añadieron con agitación 3,0 partes de ácido sulfúrico al 78%. La agitación se continuó durante 1 hora mientras se mantenía la temperatura de 70 a 90°C. Inmediatamente después se añadieron 1.730 partes de fenol (20M en total) con agitación y manteniendo la temperatura a 90°C. Luego, durante un período de 1 hora se añadieron a 90°C. 2.016 partes de noneno (16M). La temperatura se mantuvo a 90°C. durante 4 horas mas. El producto bruto se filtró y se destiló para dar nonilfenol. Rendimiento: 92,5%.

10

15

20

Ejemplo IV

Se repitió el ejemplo III con la excepción de que las 150 partes de fenol y las 1.730 partes de fenol se sustituyeron, respectivamente, por 150 y 2.010 partes de ortocresol. El material bruto se filtró y se destiló para dar nonicresol. Rendimiento: 90,8%.

25

Ejemplo V

En un matraz de 1 litro y 4 bocas equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo enfriado por agua se cargaron 252 partes de noneno (2,0M), 235 partes de fenol USP (2,5M) y 5 partes de un catalizador seco en

30

283481

forma de polvo obtenido bajo la denominación KSF de  
Girdler Catalysts, Chemetron Corp.



5 La mezcla se calentó a 90 grados y se mantuvo a esta temperatura durante un período de 4 horas. Luego se filtró la mezcla y se destiló para dar nonifenol con un índice de refracción  $N_D^{25}$  de 1,5110 y un índice de hidroxilo de 255. Rendimiento: 31,0%.

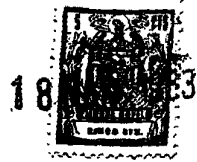
#### Ejemplo VI

10 Se repitió el ejemplo V con la excepción de que las 5 partes de catalizador seco KSF se sustituyeron por 5 partes del catalizador seco del ejemplo I en el apartado "polimerización". El índice de refracción y el índice de hidroxilo del nonifenol quedaron inalterados. Rendimiento: 96,8%.

#### Ejemplo VII

15 En un matraz de 5 litros y 4 bocas equipado con agitador, termómetro, embudo de goteo y condensador enfriado por agua se cargaron 200 partes de 2-Naftol y 40 partes de bentonita de Wyoming. La mezcla se calentó con agitación y se mantuvo a 130°C. mientras se añadían 9,2 partes de ácido sulfúrico al 78%. La mezcla se agitó durante  $\frac{1}{2}$  hora a 130°C. Luego, se añadieron 1.980 partes de 2-naftol fundido mientras la temperatura se mantenía a 130°C. durante un período de 1 hora.

25 Se añadieron 1.750 partes de noneno a 130-140°C. Esta temperatura se mantuvo durante 2 horas mas. La mezcla se filtró y el noneno y el 2-naftol que no habían reaccionado se eliminaron por destilación. El producto de alcoholación remanente tenía un índice de refracción  $N_D^{25}$  de 1,5785. Rendimiento: 92,1%.



### Ejemplo VIII

En un matraz de 2 litros y 4 bocas equipado con agitador, termómetro, embudo de goteo y condensador refrigerado por agua, se cargaron 80 partes de fenol USP, 50 partes de noneno, 8 partes de Aquagel (obtenida de Baroid Div, de Nacional Lead Co.) y 1,7 partes de ácido sulfúrico de 78%.

La mezcla se calentó a 80°C. durante 1 hora y luego se añadieron rápidamente 390 partes de fenol USP (5,0M) mientras la temperatura se mantenía a 80-90°C. Después de un período de 1 hora, la temperatura se aumentó y se mantuvo a 90-100°C. y luego se añadieron con agitación 454 partes de noneno (4,0M en total). La temperatura se mantuvo a 90-100°C. durante un período adicional de 3 horas y la mezcla se filtró luego. El filtrado se destiló para dar nonilfenol con un índice de refracción de  $n_D^{25} = 1,5110$ . Rendimiento: 93,6%.

### Ejemplo IX

Se repitió el ejemplo VIII con la excepción de que 50 partes y 622 partes de dodeceno sustituyeron respectivamente a las 50 y 454 partes de noneno. Rendimiento: 89,2%.

### Ejemplo X

Se repitieron el ejemplo I y la operación de Alcohilación A con la excepción de que 40 partes de ácido tricloroacético sustituyeron a las 34 partes de ácido sulfúrico de 78%. El rendimiento quedó básicamente inalterado.

### Ejemplo XI

Se repitieron el ejemplo I y la Alcohilación A con la excepción de que 40 partes de ácido perclórico susti-

18  
tuyeron a las 34 partes de ácido sulfúrico de 78%. El  
rendimiento quedó básicamente inalterado.



#### Ejemplo XII

5 Se repitieron el ejemplo I y la Alcohilación A  
con la excepción de que 40 partes de ácido clorhídri-  
co sustituyeron a las 34 partes de ácido sulfúrico de  
78%. El rendimiento fué aproximadamente el mismo

10 Los catalizadores activados por ácido, que con-  
tienen el compuesto fenólico, preparados de acuerdo con  
el presente invento, son particularmente adaptables pa-  
ra reacciones de alcohilación continuas empleando como  
recipiente de reacción un largo tubo con 2 tubos de  
15 entrada menores, uno a la derecha y otro a la izquier-  
da. La mezcla de alcohilación se dirige para que entre  
en el tubo desde el lado izquierdo. La mezcla consiste  
en fenol fundido, noneno y mezcla catalizadora prepara-  
da como se ha dicho, todos los cuales se introducen en  
el recipiente simultaneamente y se mantienen a velocida-  
des constantes por dispositivos de medición y entrega  
20 apropiados. El tiempo de permanencia para este sistema  
particular es de  $\frac{1}{2}$  hora, después del cual el producto  
sale por el lado derecho del recipiente de reacción y  
es filtrado a través de 1 o mas filtros que pueden ser  
mantenidos sin períodos de paro.

25 Como la reacción es exotérmica, puede usarse un  
dispositivo permutador de calor, empleándose el calor  
cedido cerca del extremo de la izquierda del tubo de  
reacción para mantener una temperatura uniforme en to-  
da la longitud del tubo y también para precalentar el  
30 compuesto fenólico y el hidrocarburo alqueno, particu-

lamente el primero.



También la mezcla catalizadora puede producirse de manera continua aún cuando ello no es necesario puesto que puede convenientemente producirse en pequeños lotes repetidos.

La destilación puede realizarse de manera continua en la forma usual.

El hidrocarburo alqueno y el compuesto fenólico recuperados se devuelven al lado izquierdo del tubo de reacción y se utilizan de nuevo.

La relación de reactivos a mezcla catalizadora y entre sí es, por supuesto, ajustable, pero es del orden de 1,0 moles por peso de hidrocarburo alqueno por 1,25 moles por peso de compuesto fenólico por 9,0 partes por peso de mezcla catalizadora. El rendimiento que puede obtenerse nunca baja de 95%. empleando este procedimiento continuo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de America, con fecha 20 de Marzo de 1962, bajo el Nº 181.195, 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 la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

286181

1.- El procedimiento de preparar un catalizador de arcilla ácida del tipo de sílice-alúmina, que comprende tratar una mezcla de una arcilla en bruto del tipo de sílice-alúmina y un compuesto fenólico que

5 tiene desde 6 hasta 25 átomos de carbono y que está exento de sustituyentes básicos en presencia de un ácido mineral elegido de la clase consistente en ácidos minerales, ácido polihaloacético, ácido benceno sulfónico y ácido xileno disulfónico a una temperatura que oscila desde la ambiente a 190°C.

10

2.- El procedimiento de preparar un catalizador de arcilla ácida del tipo de sílice-alúmina, que comprende tratar una mezcla de 100 partes en peso de una arcilla en bruto del tipo de sílice-alúmina y de

15 100 a 500 partes en peso de un compuesto fenólico que tiene de 6 a 25 átomos de carbono y está exento de sustituyentes básicos en presencia de 4 a 20 partes en peso de un ácido elegido de la clase que consiste en ácidos minerales, ácido polihaloacético, ácido benceno sulfónico y ácido xileno disulfónico a una temperatura que fluctúa desde la ambiente a 190°C.

20

3.- El procedimiento según el punto 1, en el cual el compuesto fenólico es fenol.

4.- El procedimiento según el punto 1, en el

25 cual el compuesto fenólico es nonil fenol.

5.- El procedimiento del punto 1, en el cual el compuesto fenólico es dodecil fenol.

6.- El procedimiento del punto 1, en el cual el compuesto fenólico es o-cresol.

285181

30 7.- El procedimiento del punto 1, en el cual el

compuesto fenólico es 2-naftol.



8.- El procedimiento de preparar un catalizador de arcilla ácida.

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

La presente Memoria consta de diecinueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 MAR. 1963

Alberto de Elizasoain  
Por Foma  
*[Handwritten signature]*

286181

PPR.