

P.- 42.049

P 1678 Sp

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>CO7</u>
SUBCLASE <u>B</u>

369220

Memoria descriptiva

* 7, III



7, III 1969

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por 20 años

a nombre de **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V.**

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en **Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda**

por: **"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS AROMATICOS ACOHILADOS" (Clase Internacional CO7b)**

7 JUN



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos alcoholados y, más particularmente, a un procedimiento para la preparación de isopropilbenceno. La invención se refiere también a un aparato apropiado para la preparación de compuestos aromáticos alcoholados.

Es conocido el empleo de aluminio-silicatos ácidos cristalinos como catalizadores para la reacción de compuestos aromáticos con agentes de alcoholación. En la bibliografía se describen experimentos en los cuales se aplican estos catalizadores muy activos en un reactor de lecho fijo. Sin embargo, el empleo de un lecho fijo da lugar a un problema. En efecto, el catalizador utilizado en tales lechos fijos presenta una acusada pérdida de actividad al cabo de un período de tiempo de utilización relativamente corto. El catalizador agotado debe ser reemplazado entonces por catalizador fresco, o si ello no es posible en absoluto, debe ser regenerado. Estos reemplazamientos o frecuentes regeneraciones hacen que resulte relativamente costoso el procedimiento descrito. Se conocen algunas medidas que prolongan esta vida del catalizador relativamente corta. Una medida consiste en emplear proporciones importantes de diluyentes inertes, para el compuesto aromático que ha de alcoholarse y/o para el agente de alcoholación. Una desventaja de tales medidas es que se requieren reactores de lecho fijo proporcionalmente mayores y que, usualmente, estos diluyentes han de eliminarse de la mezcla de reacción.

En la alcoholación catalítica se forma usualmente una mezcla de compuestos aromáticos alcoholados



7.

dos. Esta mezcla, no sólo contiene el compuesto aromático alcohilado que se desea, sino también compuestos que contienen más grupos alcohol por núcleo aromático (los denominados aromáticos super-alcohilados) que el compuesto deseado. Otro problema surge del hecho de que estos aromáticos super-alcohilados están normalmente presentes en una concentración mayor que la de la distribución del equilibrio termodinámico de los aromáticos en esta mezcla a la temperatura de alcohilación reinante. Se sabe también que los aromáticos super-alcohilados pueden convertirse en el compuesto aromático alcohilado que se desea haciéndolos reaccionar con el compuesto aromático alcohilable de partida. La última reacción se denomina de transalcohilación.

Un ejemplo es la preparación de monoisopropilbenceno. Haciendo reaccionar benceno y propileno, no sólo se forma monoisopropilbenceno, sino también poliisopropilbencenos tales como diisopropilbencenos, triisopropilbencenos y tetraisopropilbencenos. Posteriormente, en la transalcohilación, una parte de los aromáticos super-alcohilados últimos se hacen reaccionar con benceno, formando más cantidad de monoisopropilbenceno.

Otro ejemplo es la preparación de dietilbencenos. Se utilizan como material de partida benceno y/o etilbenceno, y se convierten, parcialmente en dietilbencenos y parcialmente en otros polietilbencenos. Los últimos etilbencenos se someten luego a transalcohilación con benceno y monoetilbenceno para formar dietilbencenos.

Se ha propuesto ya anteriormente reducir -



la formación de aromáticos superalcoholados alimentado el
aromático de partida al catalizador en un gran exceso en
moles con respecto a la olefina, por ejemplo en una rela-
ción molar comprendida entre 5:1 y 10:1. Una desventaja
5 de este método es que solamente puede alcoholarse una pe-
queña parte del aromático de partida llevado al cataliza-
dor, por lo que tienen que destilarse grandes cantidades
del aromático de partida para obtener el aromático alcohil-
lado deseado. Esta destilación exige mucho calor. Por -
10 otra parte, se requieren reactores proporcionalmente mayo-
res cuando se utilizan dichas altas relaciones molares.

Es un objeto de la presente invención pro-
porcionar un procedimiento que no presente las desventa-
jas indicadas arriba de un procedimiento de lecho fijo y
15 de las altas relaciones molares dichas, si bien se consi-
gue, no obstante, prácticamente la distribución del equi-
librio termodinámico de los aromáticos alcoholados.

La invención, de acuerdo con esto, se re-
fiere a un procedimiento para la preparación de compues-
20 tos aromáticos alcoholados, procedimiento que comprende --
hacer que un compuesto aromático capaz de experimentar la
alcoholación con dos grupos alcohol por molécula como mí-
nimo reaccione en una primera zona con un agente de alco-
hilación en presencia de un catalizador de alcoholación -
25 constituido por un alumino-silicato cristalino ácido, man-
teniéndose dicho catalizador al menos parcialmente disper-
sado en una fase líquida que se mantiene a su vez en un -
movimiento turbulento, retirar la fase líquida de la pri-
mera zona y poner en contacto al menos una parte de la fa-
30 se retirada, en una segunda zona, con un catalizador cons



tituido por un aluminosilicato cristalino ácido no-dispersado, manteniéndose la segunda zona prácticamente exenta de agente de alcoholación y de catalizador de alcoholación procedente de la primera zona.

5 En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, las ventajas de la alcoholación con ayuda de un catalizador dispersado se combinan con las ventajas de la transalcoholación con ayuda de un catalizador de lecho fijo.

10 En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, la fase líquida de la primera zona debe mantenerse en movimiento turbulento, de tal manera que el activísimo catalizador presente en esta zona se mantenga dispersado y la composición de la fase líquida se mantenga
15 prácticamente homogénea. En estas condiciones, la totalidad de cualquier agente de alcoholación que se introduzca en la primera zona se consume de manera rápida y prácticamente completa en la reacciones de alcoholación. La fase líquida presente en la primera zona tiene una
20 concentración muy baja en agente de alcoholación y estos agentes no tienen oportunidad de entrar en reacciones secundarias, tales como formación de polímeros. Los catalizadores utilizados en el procedimiento de la presente invención, por consiguiente, poseen una vida útil relativamente
25 larga.

El efecto favorable arriba descrito de una larga vida del catalizador puede conseguirse aún cuando el compuesto aromático alcoholable se utilice en una relación molar relativamente baja con respecto al agente de alcoholación. Estas relaciones molares relativamente ba
30



5 jas tienen como característica atractiva el que sólo se tienen que separar por destilación, cantidades relativamente pequeñas de compuesto aromático alcohilable para obtener el compuesto aromático alcohilado que se desea. Por otra parte, la alcohilación puede llevarse a cabo en un reactor de tamaño relativamente pequeño.

10 El líquido que se retira de la primera zona y que contiene mayor proporción de aromáticos super-alcohilados de la que corresponde a la distribución del equilibrio termodinámico arriba indicada, se conduce a la segunda zona. El catalizador muy activo presente en la segunda zona promueve un rápido establecimiento de dicha distribución del equilibrio termodinámico, incluso si el compuesto deseado no se retira del efluente extraído de la primera zona. Es to da por resultado la característi-
15 ca muy atractiva de que no es necesaria la separación de una parte o la totalidad del compuesto alcohilado deseado del líquido extraído de la primera zona.

20 La fase líquida extraída de la primera zona puede enviarse parcialmente, pero preferiblemente en su totalidad, a la segunda zona.

25 El líquido retirado de la segunda zona puede tratarse separándolo en una primera fracción constituida por compuesto aromático alcohilable que no ha reaccionado, una segunda fracción constituida por el compuesto aromático alcohilado que se desea, y una tercera fracción constituida por compuestos aromáticos super-alcohilados. El compuesto que no ha reaccionado se puede utilizar para cualquier propósito deseado, pero es conveniente utilizarlo de nuevo en el procedimiento recirculando la pri-
30



5 mera fracción a la primera zona. Los compuestos súper-al
cohilados se pueden utilizar también para cualquier pro-
pósito adecuado. Se ha encontrado, no obstante, que pue-
den convertirse fácilmente en el compuesto aromático alco-
hilado que se desea en la segunda zona. Por consiguiente,
la tercera fracción se recircula preferentemente a la se-
gunda zona.

10 La separación del líquido extraído de la --
segunda zona puede llevarse a cabo con ayuda de cualquier
método adecuado tal como destilación o cristalización frac-
cionada, pero, debido a su sencillez, se realiza preferi-
blemente por medio de la destilación.

15 Los aluminosilicatos cristalinos ácidos -
que pueden emplearse preferiblemente tienen un tamaño de
poro uniforme, de 6 unidades Ångstrom como mínimo. Pue-
den ser naturales o sintéticos. Ejemplos de aluminosili-
catos que existen en la naturaleza son gmelinita, dachiar-
dita, faujasita, heulandita y mordenita. Particularmen-
te, son muy adecuadas las zeolitas sintéticas cristalinas
20 para uso como catalizadores en el presente procedimiento
debido a su elevada actividad y facilidad de regenera- -
ción. Son conocidas las zeolitas cristalinas y su compo-
sición, estructura y síntesis han sido extensamente des-
critas en la bibliografía. Zeolitas adecuadas son la zeo-
lita omega, la zeolita L y la zeolita Y. Se prefiere la
25 faujasita sintética, en particular la zeolita Y, que tie-
ne la ventaja de una vida muy larga.

30 Los catalizadores sintéticos se pueden - -
preparar de cualquier manera adecuada. Como materiales -
de partida pueden utilizarse zeolitas de alúmina-sílice -

que contienen iones metálicos intercambiables, particularmente iones de metales alcalinos y/o alcalino-térreos. Para obtener catalizadores activos, estables y selectivos, es necesario reemplazar estos iones metálicos al menos --
5 parcialmente, y con preferencia de un modo prácticamente total, por iones hidrógeno. Los catalizadores utilizados preferiblemente contienen menos de 1,0 % en peso, y en -- particular menos de 0,1 % en peso, de metales alcalinos -- mas alcalino-térreos. Las zeolitas de alúmina-sílice en --
10 forma hidrógeno pueden prepararse tratando un material -- zeolítico con una solución acuosa de un ácido o de un compuesto de amonio. Puede ser deseable repetir este tratamiento unas cuantas veces a fin de obtener un catalizador que tenga el contenido bajo deseado en metales alcalinos
15 más alcalino-térreos. Después del intercambio de los iones metálicos en el material sintético, dicho material -- se lava con agua, se seca y, si se desea, se calcina.

Pueden utilizarse también catalizadores -- que contienen alúmina-sílice cristalina en combinación --
20 como en una matriz -- con alúmina-sílice amorfa. El catalizador puede contener también promotores metálicos o -- iones estabilizadores de la estructura.

La alcoholación y la transalcoholación -- pueden llevarse a cabo con tipos diferentes de aluminosilicatos cristalinos ácidos. Pueden efectuarse también --
25 con el mismo tipo de estos catalizadores. Por ejemplo, -- la alcoholación puede efectuarse con mordenita y la transalcoholación con zeolita Y. O bien, se puede utilizar como catalizador de alcoholación zeolita Y, y como catalizador de transalcoholación zeolita X. Se han obtenido --
30



resultados muy satisfactorios empleando la zeolita Y tanto para la alcoholación como para la transalcoholación.

La alcoholación y la transalcoholación pueden llevarse a cabo dentro de un amplio intervalo de velocidades espaciales. La velocidad espacial que haya de utilizarse en cada caso específico depende en gran proporción del catalizador utilizado y del aromático alcoholado que haya de prepararse. Usualmente, la fase líquida se hace avanzar a lo largo de ambas zonas a una velocidad espacial horaria del líquido comprendida en el intervalo que va de 1 a 25 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. Se han obtenido rendimientos muy elevados de los compuestos aromáticos alcoholados que se desean con velocidades espaciales comprendidas entre 5 y 20 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. La fase líquida puede hacerse avanzar a lo largo de la dispersión en la primera zona y del lecho fijo en la segunda zona prácticamente a la misma velocidad espacial horaria del líquido. Por consiguiente, la segunda zona puede ser de un tamaño mucho menor que la primera zona.

La alcoholación y la transalcoholación pueden llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperaturas. Preferiblemente, la fase líquida se mantiene en ambas zonas a una temperatura comprendida en el intervalo de 100° a 200° C, y en particular en el intervalo de 150° a 180° C. Es posible la aplicación de temperaturas inferiores a 100° C, pero en este caso la alcoholación transcurre con lentitud, por lo que ha de utilizarse una velocidad espacial relativamente baja. En este caso, también tiene lugar transalcoholación. Es también posi-



ble llevar a cabo el procedimiento a temperaturas superiores a 200° C, pero ello no es preferible, debido a la posibilidad de formación de compuestos policíclicos.

5 La solicitante de la presente patente ha encontrado que la temperatura puede ser prácticamente la misma en las dos zonas. Este hecho hace que sea innecesaria la instalación de medios de calentamiento entre las dos zonas.

10 La segunda zona debe mantenerse prácticamente exenta de agentes de alcoholación, dando que éstos reducen severamente la actividad de transalcoholación del catalizador. La concentración del agente de alcoholación en la segunda zona se mantendrá preferiblemente por debajo de 0,5 % en peso, calculado sobre la alimentación total a esta zona.

15 La segunda zona puede mantenerse prácticamente exenta de agente de alcoholación por cualquier procedimiento apropiado. Por lo común, en la primera zona se consume prácticamente la totalidad del agente de alcoholación, por lo que en este caso no tiene que eliminarse el agente de alcoholación del efluente extraído de la primera zona.

20 El presente procedimiento puede llevarse a cabo con una gran variedad de compuestos aromáticos alcoholables. Puede utilizarse cualquier compuesto aromático susceptible de ser alcoholado con al menos dos grupos alcohol por molécula. Los compuestos aromáticos adecuados incluyen aquéllos que tienen de seis a quince átomos de carbono por molécula como, por ejemplo, benceno, tolueno, los xilenos, los etil-toluenos, etilbenceno, iso



propilbenceno, n-butilbenceno, y otros mono- y polialco-
hilbencenos. Por otra parte, pueden utilizarse hidrocar-
buros aromáticos que tienen dos o más grupos arilo por mo-
lécula. Otro ejemplo de un material de partida adecuado
5 son los aromáticos que contienen un anillo condensado, --
por ejemplo el naftaleno y los mono- y poli-alcoholnafta-
lenos, así como al antraceno. Son preferibles los mono--
aromáticos, en particular benceno, tolueno, estilbenceno
e isopropilbenceno. La alimentación aromática a la prime-
10 ra zona puede ser una especie aromática simple o una mez-
cla de dos o más hidrocarburos aromáticos, o bien puede --
ser una mezcla de aromáticos y otros hidrocarburos, por --
ejemplo alcanos, tal como las mezclas que se encuentran --
en diversas corrientes de productos petrolíferos.

15 El procedimiento de acuerdo con la presen-
te invención puede llevarse a cabo con una gran diversi--
dad de agentes de alcoholación. Ejemplos de agentes de --
alcoholación apropiados son olefinas, haluros de alcohil--
lo y alcoholes. Las monocolefinas son los agentes de al--
15 cohilación preferidos, en particular aquellas que tienen
no más de seis átomos de carbono por molécula, por ejem--
plo etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, --
penteno y hexenos. Se han obtenido resultados muy satis-
factorios con el propileno. Ejemplos de otras monocolefi-
20 nas adecuadas son ciclopenteno, metilciclopenteno y ciclo
hexeno. No es preciso que las olefinas sean puras, sino
que pueden ser una mezcla de diferentes olefinas o de ole-
finas y compuestos inertes, tales como alcanos, hidrógeno
y nitrógeno. Los gases de refinería, tales como los que
25 contienen propileno, son materiales de partida muy adecua-



dos.

El catalizador dispersado puede mantenerse en dispersión por cualquier procedimiento que resulte -- apropiado. Como la alcoholación es una reacción fuerte--
5 mente exotérmica, puede hacerse uso del calor de reacción para mantener el catalizador en dispersión por la acción de la ebullición de uno o más componentes de la fase lí--
quida en las condiciones reinantes de temperatura y pre--
sión. El calor de reacción se elimina así como calor --
10 de vaporización del componente o componentes en ebulli--
ción.

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo sin compensar las pérdidas de com--
ponentes en ebullición ocasionadas por su vaporización. --
15 Es preferible, no obstante, que los vapores del componen--
te o componentes en ebullición se retiren de la primera --
zona y se añada a dicha primera zona una cantidad de di--
cho componente o componentes igual a la que se retira co--
mo vapores, para mantener el nivel del líquido en esta --
20 zona. Esto asegura un aporte continuo de componentes en ebullición para eliminar el calor de reacción. Se obtiene un método de operación muy sencillo si se condensan --
los vapores extraídos de la primera zona y el condensado así formado se hace volver a la primera zona. Esto pue--
25 de conseguirse conectando un condensador de reflujo a la primera zona.

La situación en que se disponga la segunda zona con respecto a la primera zona puede elegirse a vo--
luntad. Por ejemplo, tanto la primera zona como la segun--
30 da pueden estar localizadas en reactores independientes,--



5 con un filtro intercalado entre ellas para la separación de las partículas de catalizador. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la fase líquida se hace avanzar a lo largo de un reactor prácticamente vertical constituido por dichas dos zonas, estando situada la segunda zona bajo la primera zona, y estando presente un espacio de gas encima de la primera zona. Una ventaja de esta realización es que la alcoholación se puede llevar a cabo con un equipo muy sencillo, siendo suficiente un solo reactor.

10 En algunos casos puede ser deseable mantener en dispersión el catalizador dispersado por la acción simultánea de un dispositivo de mezclado. La acción de este dispositivo da por resultado la agitación de una mayor cantidad de catalizador, de tal manera que se mantiene en dispersión una mayor proporción del catalizador presente en la primera zona. La primera zona contiene de este modo más catalizador dispersado de lo que habría sido posible por la sola acción de ebullición. Para esta finalidad puede utilizarse cualquier dispositivo de mezclado apropiado, por ejemplo una hélice. Se obtienen buenos resultados si dicho dispositivo de mezclado comprende uno o más tubos diseñados y dispuestos de tal manera que la fase líquida pase de la primera zona al interior del tubo o tubos como resultado de la acción de ebullición del material de partida alimentado al interior del tubo o tubos y en su camino hacia la primera zona. Esto da lugar a un mezclado del líquido presente en la primera zona por un sistema de circulación de líquido formado en dicha zona. El líquido que entra en la primera zona -



7

5 puede pasar a través de este sistema de circulación cierto número de veces, por ejemplo de 5 a 15 veces, antes de entrar en la segunda zona. La entrada de cada tubo se dispone de tal manera que el catalizador presente en la segunda zona no puede entrar en el tubo. Esto puede lograrse separando la primera zona de la segunda, por ejemplo por medio de una parrilla. Con objeto de promover una enérgica ebullición del líquido en el tubo o tubos, y por consiguiente la acción de mezclado, y de aumentar la cantidad de catalizador dispersado, es preferible que el tubo o tubos se dispongan también de tal manera que la fase líquida que se origina en la primera zona arrastre el catalizador no-dispersado presente en esta zona a lo largo del tubo o tubos. La circulación resulta favorecida también cuando las partículas del catalizador son de forma esférica.

10 La cuestión de si la fase líquida presente en la primera zona hervirá o no, depende principalmente de la presión que se mantenga en dicha zona, de la temperatura del material de partida alimentado a la primera zona, de la relación molar entre el compuesto aromático alcoholable y el agente de alcoholación, y del compuesto alcoholable y agente de alcoholación que se utilicen en particular. La presión puede ser inferior a la atmosférica, la atmosférica, o superior a ésta.

251 Según otra realización preferida de la presente invención, el catalizador se mantiene en dispersión por la acción de un dispositivo de mezclado únicamente. La presión se mantiene entonces tal que la fase líquida no entre en ebullición. El dispositivo de mezclado man-



tiene la fase líquida en movimiento turbulento, con lo --
cual se obtiene una distribución uniforme del cataliza--
dor. Se han obtenido resultados satisfactorios con un --
mezclador de hélice, El procedimiento puede llevarse a --
5 cabo adiabáticamente, de tal manera que no es necesario --
aportar calor o retirarlo de la primera zona. En la ope--
ración adiabática se utiliza el calor de reacción para ca--
lentar el material que entra en la primera zona a la tem--
peratura de reacción deseada. Por ejemplo, pueden intro--
ducirse en la primera zona benceno y propileno a la tem--
10 peratura ambiente. Alternativamente, si se desea puede,
desde luego, retirarse cierta cantidad de calor, o apor--
tarse, por cualquier medio apropiado para este propósito,
por ejemplo por medio de un serpentín de enfriamiento o --
15 de calentamiento.

La relación molar que se utilice en un ca--
so específico depende del agente de alcoholación que se --
utilice y del compuesto aromático que haya de alcoholar--
se, así como del número de grupos alcoholo a introducir --
20 en el núcleo aromático. Por ejemplo, cuando se convierte
benceno en isopropilbenceno, se utilizan preferiblemente
2,5 a 3,5 moles del compuesto aromático por mol de propi--
leno. Por consiguiente, hay que destilar del líquido que
sale de la segunda zona una cantidad de benceno mucho me--
25 nor que en los procedimientos en lo que se utilizan las --
altas relaciones molares arriba mencionadas, comprendidas
entre 5:1 y 10:1. Si se desea mantener en ebullición la
fase líquida, el límite superior de la relación molar es
aquél por debajo del cual el líquido presente en la prime--
3P ra zona hierve, y por encima del cual este líquido ya no
hierve. Este límite puede determinarse fácilmente en ca--



da caso específico.

5 La invención se refiere asimismo a una apa-
rato que comprende un reactor que posee una entrada de lí-
quido, una salida de líquido, y una salida de vapor, y --
uno o más tubos de extremos abiertos situados en el inte-
rior de dicho reactor con los extremos abiertos en libre
comunicación con el espacio del interior de dicho reac-
tor, estando dispuesto uno de dichos extremos de cada tu-
bo de tal manera que dicha entrada pueda descargar en di-
cho extremo, y siendo adecuado dicho tubo o tubos para el
10 paso de una mezcla de líquido procedente de dicha entrada
y partículas de catalizador que entran a través de dicho
extremo para su descarga por el otro extremo de dicho --
tubo al espacio comprendido en el interior de dicho reac-
tor.

15 El tubo sirve para promover el mezclado --
del líquido presente en la primera zona. Preferiblemen-
te, el tubo y el reactor tienen un eje central común. Cuan-
do se encuentra en servicio, el tubo se halla preferi- -
blemente en posición vertical, pero el eje longitudinal -
20 del tubo puede formar también un ángulo con la vertical.

El reactor es preferiblemente cilíndrico,
pero puede también tener cualquier otra forma, por ejem-
plo, de cono. El cilindro tendrá a ser posible un extre-
mo cónico para contener el catalizador no-dispersado pre-
25 sente en la segunda zona.

La invención se ilustra por medio de los --
dibujos esquemáticos que se acompañan, que muestran rea-
lizaciones preferidas del procedimiento de la invención.

30



Por razones de sencillez, el equipo auxiliar, tal como --
pernos, tuercas, válvulas, etc., no se representan en ge-
neral.

5 La figura 1 muestra un reactor constituido
por las dos zonas.

La Figura 2 muestra un reactor que compren-
de, además, un tubo.

10 La Figura 3 muestra un procedimiento para
la preparación de isopropilbenceno, en el cual el catali-
zador de la primera zona se mantiene dispersado por la ac-
ción hirviente del líquido.

15 La Figura 4 muestra un procedimiento para
la preparación de isopropilbenceno, en el cual el catali-
zador de la primera zona se mantiene dispersado por medio
de un agitador.

20 Una fase líquida que contiene los componen-
tes que han de hacerse reaccionar, se introduce a través
de una tubería 1 (véase Figura 1) en un reactor 2. El --
reactor comprende una zona I que contiene catalizador só-
lido dispersado en el líquido, y una zona II que contiene
catalizador sólido no-dispersado. En el caso que se re--
presenta, el líquido entra en la zona I por debajo del ni-
vel del líquido (véase línea de trazos 3) mantenido en --
esta zona, pero sería también posible introducir el lí-
25 quido por encima del nivel. En la parte superior de la --
zona I hay una capa de gas. Como resultado del calor de-
sarrollado en el curso de la reacción exotérmica, el lí-
quido entra en ebullición y la turbulencia así ocasionada
mantiene el catalizador en dispersión. El líquido que --
30 sale de la zona I entra en la zona II constituida por ca-



talizador no-dispersado, y sale del reactor 2 por una salida de líquido (no representada) y una tubería 4. En el caso representado, el reactor 2 es de forma cilíndrica, y está provisto de una parte cónica en su extremo inferior. Los vapores producidos por el líquido hirviente salen del reactor 2 por una salida de vapor (no representada) y una tubería 5, y se condensan en un condensador de reflujo 6. El condensado así formado se hace volver al reactor 2 por la tubería 5 para mantener el nivel del líquido 3. Las zonas I y II están separadas una de otra por medio de una parrilla 16.

Los números de la Figura 2 tienen los mismos significados que los números correspondientes de la Figura 1. En el caso que se presenta, una tubería 1 que sirve como entrada de líquido a través de la cual entra el líquido en el reactor 2, se prolonga en el interior del reactor y descarga en un tubo 7. El extremo de la tubería 1 y la entrada 14 correspondiente a la tubería 7 están diseñados y dispuestos de tal manera que el líquido de la zona I y el catalizador no-dispersado presente en la zona I fluyen hasta el interior del tubo como resultado de la acción hirviente del material de partida alimentado al tubo y en su recorrido hacia la primera zona. El último líquido y el catalizador se descargan por el extremo 15 en la zona I un poco por debajo del nivel 3 del líquido y fluyen hacia abajo, volviendo en parte al interior del tubo 7 y en parte al catalizador no-dispersado presente en la zona I. Este sistema de circulación del líquido promueve el mezclado del material presente en la zona I. Los vapores salen del reactor 2 por la salida --



13, y el líquido sale de la zona II por la salida 12.

Una fase líquida constituida por benceno y propileno se introduce por la tubería 20 en el reactor 21 (véase Figura 3). Este reactor constituye la zona I, conteniendo catalizador de aluminio-silicato cristalino ácido dispersado en el líquido. En el caso que se representa, el líquido entra en la zona I por debajo del nivel del líquido (véase línea de trazos 22) que se mantiene en este reactor, si bien sería también posible introducir el líquido por encima de dicho nivel. En la parte superior de la zona I hay una capa de gas. Como resultado del calor desarrollado en el curso de la reacción, el líquido empieza a hervir y la turbulencia así ocasionada mantiene el catalizador en dispersión. Esto evita que se produzcan elevaciones locales de la temperatura, y las reacciones secundarias resultantes de aquéllas. En el caso que se representa, el reactor 21 tiene forma cilíndrica y está provisto de un cono en su extremo inferior. Los vapores producidos por el líquido en ebullición salen del reactor 21 por el tubo 23, y se condensan en el condensador de reflujo 24. El condensado (benceno) así formado se hace volver al reactor 21 por la tubería 23 a fin de mantener el nivel del líquido 22.

El líquido que sale del reactor 21 está prácticamente exento de olefinas. Este líquido se conduce por la tubería 25 al reactor 26 que constituye la zona II y que está cargado con un lecho fijo de partículas de un catalizador de aluminio-silicato cristalino ácido. En el reactor 26 se consigue de una manera prácticamente completa la distribución del equilibrio termodinámico en-



tre benceno e isopropilbencenos. El líquido se retira --
del reactor 26 por la tubería 27, y se lleva luego a una
columna de destilación 28. La fracción de fondos extraí-
da de la columna 28 está constituida casi exclusivamente
5 por isopropilbenceno y poliisopropilbencenos, y se lleva,
por medio de una tubería 29, a una segunda columna de des-
tilación 30. De la columna 30 se obtiene una fracción de
cabezas que contiene isopropilbenceno, por la tubería --
36.

10 La fracción de fondos extraída de la colum-
na 30 contiene poliisopropilbencenos y una pequeña canti-
dad de un residuo. Esta fracción de fondos se extrae de
la columna 30 por la tubería 31, y se introduce en una --
tercera columna de destilación 32, en la que se obtiene
15 una fracción de cabezas que contiene poliisopropilbence-
nos, la cual se recircula por la tubería 33 a la tubería
25 para su transalcoholación en el reactor 26.

La fracción de fondos se extrae de la co-
luna 32 por una tubería 34. La fracción de cabezas ob-
tenida en la columna 28 contiene benceno y se recircula --
20 por la tubería 35 a la tubería 20.

Los números de la Figura 4 tienen el mismo
significado que los números correspondientes de la Figura
3. En el caso que se representa, el reactor 21 está pro-
25 visto de un agitador 37. El catalizador se mantiene en --
dispersión por la acción de este agitador.

El procedimiento de la invención se ilus-
tra ulteriormente por medio de los ejemplos que siguen.

30



Tabla I

Período N°	Duración del período, horas a partir del comienzo del experimento	Temperatura °C	Contenido del efluente del reactor, % peso		
			isopropilbenceno	di-isopropilbenceno	tri-isopropilbencenos y superiores
1	0-14	140	21,5	10,7	3,0
2	14-164	150	22,8	11,3	1,7
3	164-314	160	22,4	11,1	2,2
4	314-322	180	27,3	9,2	0,7
5	322-382	150	21,8	11,1	2,8

Los resultados presentados muestran que una elevación de temperatura desde 140° a 160° C no altera -- fundamentalmente la composición del efluente del reactor. En cambio, un aumento de la temperatura hasta 180° C hace que aumente ligeramente el contenido de isopropilbenceno.

A continuación, se inició otro experimento (período número 5) en el que se emplearon las mismas condiciones que en el período número 2. Los resultados presentados en la Tabla I indican que el catalizador era todavía activo al cabo de 382 horas de operación.



5 El catalizador era muy activo en las condiciones aplicadas, consumiéndose en la alcoholación la totalidad del propileno alimentado al reactor. El catalizador se mantuvo estable durante toda la duración de los experimentos, ya que cierto número de análisis realizados durante cada período indicaron que la composición del líquido permanecía prácticamente constante durante dicho período. El líquido que salía del reactor estaba exento de compuestos policíclicos.

10

Etapa 2

15 Parte de un reactor cilíndrico que tenía una longitud de 10 cm y un diámetro de 2 cm se cargó con un lecho fijo de 30 ml. del mismo catalizador utilizado en la etapa 1. Un líquido que tenía la composición indicada en la Tabla II y que contenía los efluentes del reactor obtenidos en la etapa 1, se condujo continuamente a una presión de 25 kg/cm² y a una velocidad espacial horaria del líquido de 5 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora a través del lecho fijo.

20

25

30



Tabla II

5	Compuesto	Contenido, % peso
	benceno	67,2
	isopropilbenceno	19,5
10	di-isopropilbenceno	9,7
	tri-isopropilbencenos	2,9
	tetra-isopropilbencenos	0,3
15	propano	0,4

20 El experimento comprendió 4 períodos consecutivos, utilizándose en los tres primeros períodos temperaturas diferentes. En la Tabla III se presentan algunos datos relativos a este experimento, así como los resultados del mismo.

25

25

Tabla III



Período Nº	Duración del período, horas a partir del comienzo del experimento	Temperatura °C	Contenido del efluente del reactor, % peso			
			isopropilbenceno	di-isopropilbencenos	tri-isopropilbencenos y superiores	
10	1	24	150	36,8	4,4	0,5
	2	72	180	35,0	4,4	0,5
	3	96	200	33,5	4,1	0,5
	4	400	180	35,0	4,4	0,5

15

Los resultados presentados indican que el efluente del reactor tiene prácticamente la misma composición en los cuatro períodos, convirtiéndose los poliisopropilbencenos en igual proporción en isopropilbenceno durante el curso de cada uno de los períodos.

20

Alcoholación en reactor de lecho fijo

25

Una parte de un tubo cilíndrico que tenía una longitud de 20 cm y un diámetro interior de 2 cm se cargó con un lecho fijo de 30 ml del mismo catalizador utilizado en la etapa 1 arriba descrita.

30

Una mezcla de benceno y propileno que tenía una temperatura de 150° C se alimentó continuamente --



aguas arriba a través del lecho fijo utilizando una relación molar de 3:1, respectivamente, y una velocidad espacial horaria del líquido de 5 litros de líquido por litro de catalizador y por hora. La presión en el reactor fué de 26 atm. absoluta.

El tubo se sumergió en un baño de aceite que tenía una temperatura de 150° C. Este baño absorbió una parte del calor de reacción. La temperatura en el centro del lecho fué de 175° C.

El líquido que salía del tubo se analizó dos veces, primero a las 14 horas, y después a las 21 horas del comienzo del experimento, En la Tabla IV se presentan algunos datos

Tabla IV

	Contenido del líquido de salida, % en moles, al cabo de	
	14 horas	21 horas
propileno	10,2	15,6
isopropilbenceno	27,6	5,0
bencenos super-alcohilados (principalmente di-)	0,10	0,4
benceno	la diferencia	la diferencia



Los datos presentados indican que el orluente contiene apreciablemente menos isopropilbenceno y mucho más propileno no-convertido al cabo de 21 horas que al cabo de 14 horas de operación. Por consiguiente, el catalizador ha perdido una gran parte de su actividad al cabo de 21 horas de operación, por lo que la alcoholación no debe llevarse a cabo en lecho fijo.

5

EJEMPLO II

10

Se llevaron a cabo dos experimentos ulteriores en las mismas condiciones aplicadas en los períodos 2 y 5 arriba mencionados de la etapa 1 del Ejemplo I, con la excepción de que en el primero de estos experimentos se utilizó una velocidad espacial de 9, y en el segundo experimento de 20 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. En la Tabla V se presentan algunos datos relativos a estos experimentos y los resultados de los mismos.

15

20

25

30



Tabla V

Exper. Núm.	Duración del experimento, horas a partir del comienzo del período núm. 1 (Ejemplo I)	Velocidad espacial horaria del líquido, lt/lt/hr	Contenido del efluente del reactor, % peso		
			isopropilbenceno	di-isopropilbencenos	tri-isopropilbencenos y superiores
1	382-394	9	21,9	10,2	2,4
2	394-400	20	20,5	8,8	2,8

Los resultados presentados indican que incluso a las velocidades espaciales indicadas la composición del efluente del reactor permanecía prácticamente igual a la del efluente obtenido en los períodos 2 y 5 de la etapa 1 del Ejemplo I.

EJEMPLO IIII

Se han realizado dos nuevos experimentos en las mismas condiciones indicadas para el experimento descrito en el Ejemplo I, etapa 2 (período 2), con la excepción de que en el primero de los experimentos se utilizó una velocidad espacial de 2 y en el segundo experimento de 10 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. Los resultados se presentan en la Tabla VI.



Tabla VI

Experi- mento Núm.	Velocidad espacial horaria - del líqui- do, lt/lt ³ /hr	Contenido del efluente del reactor, % en peso		
		isopropil- benceno	di-isopropil- bencenos	tri-isopropil- bencenos y su- periores
1	2	35,7	4,68	0,45
2	10	35,7	4,97	0,44

Los resultados presentados indican que la distribución de los isopropilbencenos es prácticamente igual a la obtenida en el período número 2 de la etapa 2 del experimento descrito en el Ejemplo I. De ello se deduce que se ha alcanzado la distribución del equilibrio termodinámico del benceno y los isopropilbencenos en los experimentos descritos en el Ejemplo I en este Ejemplo.

EJEMPLO IV

Etapa 1

Se utilizó un reactor cilíndrico, provisto de agitador, que tenía un volumen de 250 ml, para la preparación de cumeno a partir de propileno y benceno.



El reactor se cargó con 30 ml de zeolita sintética Y en forma hidrógeno, que contenía 0,024 % en peso de sodio y tenía un tamaño de partícula de 0,5 a 1,41 mm.

Una mezcla de benceno seco y propileno que tenía una temperatura de 25° C se alimentó continuamente al reactor empleando una relación molar de 3:1. La presión en el reactor fué de 25 kg/cm², y la velocidad de agitación, 300 rpm.

Se comenzó un experimento para determinar la influencia de la temperatura sobre el rendimiento en aromáticos alcoholados. El experimento comprendió cuatro períodos consecutivos, utilizándose una velocidad espacial de 5 litros de alimentación total por litro de catalizador y por hora. En la Tabla VII se presentan algunos datos relativos a este experimento, así como los resultados del mismo.

Tabla VII

20

25

30

Período N°	Duración del período, horas a partir del comienzo del experimento	Temperatura °C	Contenido del efluente del reactor, % peso		
			isopropilbenceno	di-isopropilbencenos	tri- y tetra-isopropilbencenos
1	0-150	150	22,3	11,5	1,9
2	150-300	160	22,8	10,9	2,1
3	312-320	180	27,3	9,1	0,8
4	320-334	140	21,0	11,0	3,0

Tabla VII (Cont.)



Período N ^o	Duración del período, horas a partir del comienzo del experimento	Temperatura °C	Contenido del efluente del reactor, % peso			
			isopropilbenceno	di-isopropilbencenos	tri- y tetra-isopropilbencenos	
5						
10	5	340-400	150	22,0	11,0	2,8
	6	300-312	150	22,1	10,1	2,5
	7	334-340	150	20,9	8,6	2,7

15

Los resultados presentados muestran que un aumento de temperatura de 140° C a 160° C no altera sustancialmente la composición del efluente del reactor. En cambio, un aumento de temperatura hasta 180° C hace que aumente ligeramente el contenido de isopropilbenceno.

20

Posteriormente, se inició otro experimento (período número 5) en el que se utilizaron las mismas condiciones que en el período número 1. Los resultados presentados en la Tabla VII indican que el catalizador era todavía activo al cabo de 400 horas de operación.

25

En otros dos experimentos llevados a cabo después de los períodos 2 y 4, se utilizó una velocidad espacial de 9 y 20 lt/lt/hr, respectivamente, empleándose en ambos experimentos una temperatura de 150° C (períodos

30



números 6 y 7). Los resultados presentados indican que la composición del efluente del reactor era prácticamente igual a la obtenida en el período número 5.

5 El catalizador era muy activo en las condiciones aplicadas, consumiéndose la totalidad del propileno alimentado al reactor. El líquido que salía del reactor contenía menos de 1 % en peso de compuestos policíclicos.

10 Los resultados presentados reflejan que los mismos son prácticamente iguales a los presentados en el Ejemplo I (etapa 1) y en el Ejemplo II.

Etapa 2

15 Una parte de un reactor cilíndrico que tenía una longitud de 10 cm y un diámetro de 2 cm se cargó con un lecho fijo de 30 ml del mismo catalizador utilizado en la etapa 1. Un líquido que tenía la composición indicada en la Tabla VIII y que contenía los efluentes del reactor obtenidos en la etapa 1, se hizo pasar continuamente a una presión de 25 kg/cm² y a una velocidad espacial horaria del líquido de 5 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora, a través del lecho fijo.

25

30



Tabla VIII

5	Compuesto	Alimentación	Efluente
	benceno, % en peso	67,0	
	isopropilbenceno, % en peso	19,2	34,8
10	di-isopropilbencenos, % en peso	9,3	4,4
	tri-isopropilbencenos, % en peso	2,8)
	tetra-isopropilbencenos, % en peso	0,2) 0,1
15			

20 A una temperatura de 180° C, el efluente d el lecho fijo tenía la composición indicada en la columna de la derecha de la Tabla VIII. El líquido era incoloro y contenía menos de 1 % en peso de compuestos policíclicos.

25 Los resultados presentados indican que los mismos son prácticamente iguales a los presentados en el Ejemplo I (etapa 2) y en el Ejemplo III.

30



5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 9 de julio de 1.968, bajo el número 32.615/68 y 28 de octubre de 1.968, bajo el número 50.935/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- R E I V I N D I C A C I O N E S -
=====

15

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:

20

1.- Un procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos alcoholados, procedimiento que -- comprende hacer reaccionar un compuesto aromático capaz -- de ser alcoholado al menos con dos grupos alcohol por -- molécula, en una primera zona, con un agente de alcoholación, en presencia de un catalizador de alcoholación constituido por un aluminosilicato cristalino ácido, manteniéndose dicho catalizador al menos parcialmente dispersa

25

30

7 JU



do en una fase líquida manteniendo dicha fase en un movimiento turbulento, extraer la fase líquida de la primera zona y poner en contacto al menos una parte de la fase --
extraída, en una segunda zona, con un catalizador consti-
5 tuído por alumino-silicato cristalino ácido no-dispersa-
do, manteniéndose la segunda zona prácticamente exenta de
agente de alcoholación y del catalizador de alcoholación
procedentes de la primera zona.

2.- Un procedimiento como el reivindica-
do en la reivindicación 1, en el que la fase líquida ex-
traída de la primera zona se lleva en su totalidad a la --
10 segunda zona.

3.- Un procedimiento como el reivindica-
do en las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el líquido --
15 extraído de la segunda zona se separa en una primera frac-
ción que comprende compuesto aromático alcoholable que no
ha reaccionado, una segunda fracción que comprende el com-
puesto aromático alcoholado deseado y una tercera fracción
que comprende compuestos aromáticos super-alcoholados.

4.- Un procedimiento como el reivindica-
do en la reivindicación 3, en el cual la primera fracción
se recircula a la primera zona.

5.- Un procedimiento como el reivindica-
do en las reivindicaciones 3 ó 4, en el cual la tercera --
25 fracción se recircula a la segunda zona.

6.- Un procedimiento como el reivindica-
do en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en --
el cual dicha separación se lleva a cabo con ayuda de des-
tilación.

7.- Un procedimiento como el reivindica-



do en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual los aluminosilicatos cristalinos ácidos utilizados son zeolitas sintéticas.

5 8.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual los aluminosilicatos cristalinos ácidos tienen un tamaño de poro uniforme de 6 unidades Angstrom como mínimo.

10 9.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual los aluminosilicatos cristalinos ácidos utilizados en ambas zonas están constituidos por faujasita sintética.

15 10.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 9, en el cual la faujasita sintética utilizada es zeolita Y.

20 11.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual los catalizadores utilizados contienen menos de 1, 0% en peso de metales alcalinos más alcalinotérreos.

25 12.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual los catalizadores utilizados contienen menos de 0,1 % en peso de metales alcalinos más alcalinotérreos.

30 13.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase líquida se hace pasar a través de ambas zonas a una velocidad espacial horaria del líquido



comprendida en el intervalo que va desde 1 a 25 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora.

5 14.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase líquida se hace pasar a través de ambas zonas a una velocidad espacial horaria del líquido comprendida en el intervalo que va desde 5 a 20 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora.

10 15.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase líquida se mantiene en ambas zonas a una temperatura comprendida entre 100° y 200° C.

15 16.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase líquida se mantiene en ambas zonas a una temperatura comprendida entre 150° y 180° C.

20 17.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase líquida se hace pasar a través de ambas zonas prácticamente en las mismas condiciones de temperatura y/o velocidad espacial horaria del líquido.

25 18.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se mantiene en la segunda zona una concentración de agente de alcoholación inferior a 0,5 % en peso.

30 19.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto aromático alcoholable es benceno.

20.- Un procedimiento como el reivindicado



do en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se utiliza como agente de alcoholación una monocolefina.

5 21.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se utiliza una monocolefina que no tiene más de seis átomos de carbono por molécula.

10 22.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 21, en el cual la olefina utilizada es propileno.

15 23.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicho catalizador dispersado se mantiene en dispersión por la acción de la ebullición de uno o más componentes de la fase líquida en las condiciones reinantes de temperatura y presión.

20 24.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 23, en el cual se retiran vapores del componente o componentes en ebullición de la primera zona y se añade a la primera zona una cantidad de dicho componente o componentes igual a la retirada como vapor, a fin de mantener el nivel del líquido en esta zona.

25 25.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 24, en el cual los vapores extraídos de la primera zona se condensan y el condensado así formado se recircula a la primera zona.

30 26.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, en el cual la fase líquida se hace pasar a lo largo de un reactor prácticamente vertical que comprende dichas



dos zonas, estando dispuesta la segunda zona debajo de la primera zona y existiendo una capa de gas encima de la primera zona.

5 27.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, en el cual dicho catalizador dispersado se mantiene en dispersión por la acción simultánea de un dispositivo de mezclado.

10 28.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 27, en el cual dicho dispositivo de mezclado comprende uno o más tubos diseñados y dispuestos de tal manera que la fase líquida fluye desde la primera zona hacia el interior del tubo o tubos como resultado de la acción hirviente del material de partida alimentado al tubo o tubos, y en su camino hacia la primera zona.

15 29.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 28, en el cual el tubo o tubos se dispone(n) de tal manera que la fase líquida que procede de la primera zona arrastra el catalizador no-dispersado presente en esta zona a través del tubo.

20 30.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el cual dicho catalizador dispersado se mantiene en dispersión por la acción de un dispositivo de mezclado únicamente.

25 31.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 30, en el cual como dispositivo de mezclado se utiliza un mezclador de hélice.

30 32.- Un procedimiento como el reivindicado



do en una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 31, en el cual se introducen en la primera zona benceno y propileno a la temperatura ambiente.

5 33.- Un procedimiento como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 32, en el cual el benceno y el propileno se aplican en una relación molar comprendida en el intervalo que va desde 2,5 - a 3,5.

10 34.- Un procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos alcoholados.

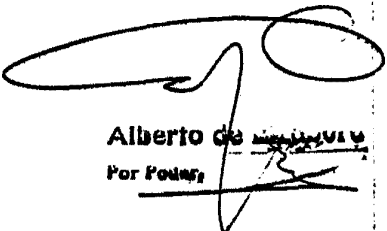
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 FEB 1971

P.A.


Alberto de la Torre
Por Poderes

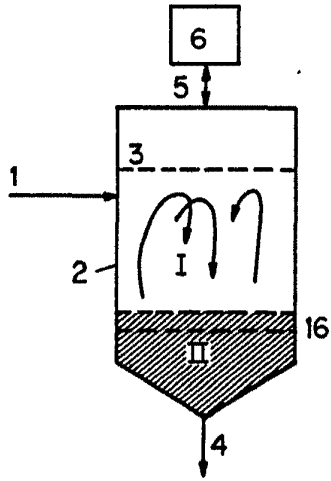


FIG. 1

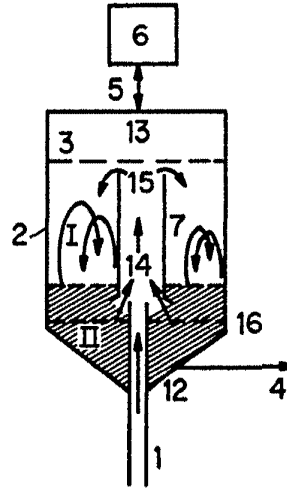


FIG. 2

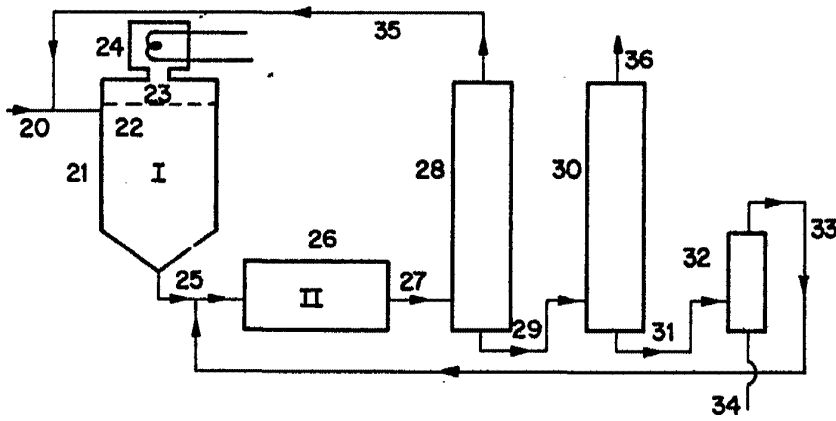


FIG. 3

Ald. J. P. de Vries
Pat. Adv.
[Signature]

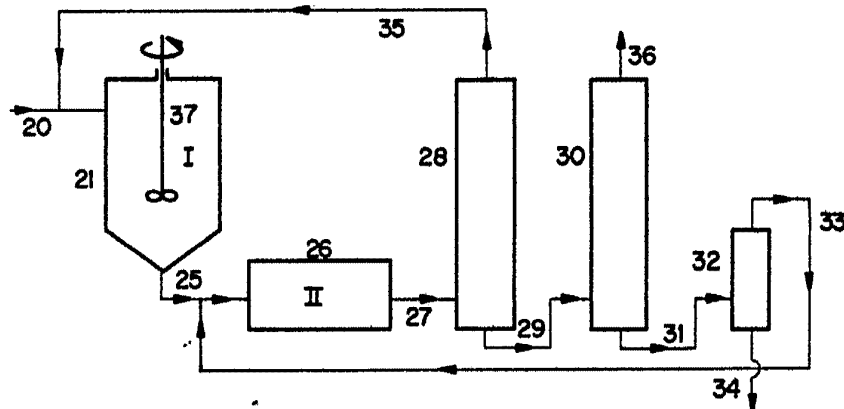


FIG. 4

20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
I
II
A. W. K.