

426508

21 JUN 1974



P.- 57.505

K 106 SPA

CO7C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,  
Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCO-  
HILBENCENOS"

(Clase Internacional CO7c, B01j)

25.5.74  
H.M.C.

- 1 -

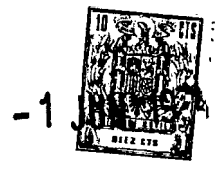
1 JUN



El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de alcoholbencenos por hidrogenolisis del grupo fenilo de fenilalcoholcetonas y/o alcoholes fenílicos cuyos grupos fenilo e hidroxilo están  
5 unidos a un átomo de carbono. En esta descripción estos alcoholes fenílicos también son denominados "alcoholes de partida".

En Ann. 439 (1924), página 299 se describe que haciendo pasar hidrógeno a presión atmosférica a  
10 una temperatura de 13°C a través de una solución de metilfenilcetona en acetona que contiene paladio finamente dividido se produce realmente etilbenceno en un rendimiento del 95%, pero que este modo de hidrogenolisis lleva más de 11 horas.

15 La solicitud de patente holandesa nº 6600616 muestra que los alcoholes de partida en fase líquida en presencia de uno o más metales del grupo del platino en calidad de catalizador a una temperatura de al menos 50°C son sometidos a hidrogenolisis obteniéndose  
20 se los hidrocarburos alcohol-aromáticos correspondientes. De acuerdo con el Ejemplo I de esta solicitud, se aplica a una temperatura de 80°C, una velocidad espacial de 0,5 litros/litro/hora basada en una mezcla de aproximadamente 33% en peso de cumeno y 87% en peso  
25 so de 2-fenil-2-propanol. Consecuentemente, la velo-



5      cidad espacial basada en el 2-fenil-2-propanol solo  
fue de 0,34 litros/litro/hora. Además se establece  
que a temperaturas superiores a 120°C tiene lugar la  
hidrogenación del anillo aromático con la consiguien-  
te pérdida en el rendimiento y que los alcoholes de  
partida pueden convertirse en los hidrocarburos alco-  
hil-aromáticos correspondientes por hidrogenolisis en  
fase vapor en presencia de un catalizador, pero se aña-  
de que este procedimiento requiere una reacción a tem-  
10      peraturas elevadas y un equipo para llevar a cabo la  
reacción en fase gaseosa.

El presente invento permite que la hidrogenolisis se efectue en un tiempo muy corto.

15      El invento puede describirse como referente  
a un procedimiento para la preparación de alcoholben-  
cenos por hidrogenolisis de fenilalcoholcetonas y/o  
alcoholes fenílicos cuyos grupos fenilo e hidroxilo  
están unidos a un átomo de carbono, caracterizado por-  
que una fenilalcoholcetona y/o un alcohol fenílico  
20      cuyos grupos fenílicos e hidroxílicos están unidos a  
un átomo de carbono se ponen en contacto a una tempe-  
ratura superior a 175°C, en presencia de hidrógeno,  
con un metal noble soportado del Grupo VIII de la Ta-  
bla Periódica de los Elementos en calidad de catali-  
25      zador.



El procedimiento del invento puede efectuarse continuamente o por tandas. En el caso de funcionamiento continuo una mezcla de partida líquida o preferiblemente gaseosa que contiene las fenilalcohilcetonas y/o los alcoholes de partida, puede hacerse pasar con hidrógeno a través de un lecho fijo o fluidizado de catalizador. Sorprendentemente se ha encontrado que cuando se aplican altas velocidades espaciales las fenilalcohilcetonas y los alcoholes de partida se convierten incluso en un grado muy elevado. Cuando se aplican velocidades espaciales que sobrepasan 60 litros/kilo/hora, se han registrado conversiones del más del 90%, mientras que con velocidades espaciales de hasta 200 litros/kilo/hora, la conversión puede ser todavía satisfactoria. Con velocidades espaciales que caen por debajo de 10 y especialmente por debajo de 2 litros/kilo/hora usualmente no puede elevarse más la conversión o difícilmente, dado que entonces generalmente se obtienen conversiones del 100% o casi del 100%. Por consiguiente ha de preferirse en la mayoría de los casos ajustar la velocidad espacial a un valor comprendido entre 2 y 200, más preferiblemente entre 10 y 60 litros/kg/hora; sin embargo las velocidades espaciales por debajo de 2 y por encima de 200 litros/kg/hora, son excluidas por no ser significati-



vas.

La mezcla de reacción formada contiene el alcoholbenceno preparado, el alcoholciclohexano derivado de este alcoholbenceno, agua, hidrógeno y también puede contener pequeñas cantidades de alcohol de partida, el alcohol ciclohexílico derivado de éste y la ciclohexilcetona derivada de la alcoholfenilcetona. Se ha encontrado que a temperaturas que se elevan por encima de 175°C y especialmente por encima de 250°C, la selectividad para el alcoholbenceno aumenta marcadamente. Por selectividad para un cierto compuesto se quiere decir el porcentaje molar que este compuesto particular forma de los compuestos producidos a partir de las fenilalcoholcetonas, y los alcoholes de partida. A temperaturas que se elevan por encima 175°C las selectividades para alcoholciclohexano y alcoholciclohexilcetona aumentan, pero disminuyen marcadamente a temperaturas que se elevan por encima de aproximadamente 200 a 250°C. A temperaturas que se elevan por encima de 175°C, se forman alcoholes ciclohexílicos en un grado pequeño y a temperaturas que se elevan por encima de 200°C no se forman o se forman difícilmente, mientras que a temperaturas que se elevan por encima de 200°C los alcoholes de partida se convierten total o sustancialmente en su totalidad. A tem-



- 1 JUN 1974

peraturas superiores a 250°C pueden alcanzarse selectividades para alcoholbencenos superiores al 99%. En vista de lo anterior la temperatura se mantiene preferiblemente a un valor comprendido entre 250 y 375°C.

5 Sin embargo, pueden aplicarse temperaturas superiores a 375°C.

Con el fin de obtener una conversión máxima se prefiere aplicar el hidrógeno en una relación molar de hidrógeno: (fenilalcoholcetona + alcohol de  
10 partida) que es más elevada que la estequiométrica; las relaciones molares estequiométricas de hidrógeno: alcoholfenilcetona e hidrógeno: alcohol de partida son 2 y 1 respectivamente. La presión no es crítica y usualmente está comprendida entre 2 y 40 bares  
15 absolutos; son permisibles presiones inferiores a 2 y superiores 40 bares.

De los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos - es decir rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, - se han obtenido  
20 muy buenos resultados con platino. Pueden aplicarse mezclas de metales nobles, por ejemplo de platino y paladio o de platino y rodio.

El catalizador puede aplicarse sobre soportes muy divergentes, por ejemplo sobre óxido de aluminio,  
25 óxido de silicio, piedra pómez, carbonato de mag-



- 1

nesio, carbono, sulfato de bario o amianto o una mezcla de dos o más de estos soportes, por ejemplo de óxido de aluminio y óxido de silicio. Se prefieren soportes óxidos porosos. Soportes muy adecuados son particularmente el óxido de aluminio y el óxido de silicio o mezclas físicas de estos óxidos. El óxido de aluminio - también llamado alúmina - es preferido, especialmente debido a que el metal noble puede ser soportado muy adecuadamente sobre el mismo con un elevado grado de dispersión, incluso mientras durante el empleo del catalizador el metal permanece muy dispersado. Ejemplos de óxidos de aluminio que pueden aplicarse son óxidos de aluminio alfa, gamma, eta y theta. Pueden aplicarse alúminas comercialmente asequibles producidas de acuerdo con métodos convencionales empleados en la técnica, por ejemplo mediante precipitación desde una solución de sal de aluminio o desde una solución de aluminato. Muchos óxidos de aluminio comerciales contienen cantidades pequeñas de contaminantes, por ejemplo halógeno o sulfato. Se prefiere aplicar un soporte que esté exento o casi exento de sulfato, dado que el empleo de soportes que contienen sulfato especialmente a temperaturas superiores a 350°C, da como resultado la formación de productos de reacción que contienen azufre.

-1 JUN.



La superficie específica del soporte no tiene límites definidos. Se ha encontrado que las conversiones aumentan a medida que lo hace la superficie específica. En vista de esto se prefiere emplear sopor-

5 tes con una superficie específica entre 10 y 300 m<sup>2</sup>/gramo. La superficie específica puede determinarse por medio del método BET tal como es explicado por Paul H. Emmett capítulo 2 de la obra "Catalysis", parte I (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954).

10 La cantidad de metal noble aplicada en relación con el soporte, puede variar dentro de amplios límites. Se llega a la conclusión que el objeto es efectuar la hidrogenólisis considerada con una cantidad mínima de estos metales. Son muy adecuados porcentajes en peso del metal noble (referido al soporte)

15 de 0,01 a 1,5; son preferidos porcentajes comprendidos entre 0,3 y 1, porque especialmente con porcentajes que sobrepasan de 0,3 la conversión de las fenilalcoholcetonas alcanza valores muy elevados (la de

20 los alcoholes de partida es también muy elevada con porcentajes inferiores a 0,3).

Los catalizadores pueden emplearse con partículas de cualquier forma deseada, por ejemplo, en forma de polvos, escamas, gránulos, cilindros, barras

25 o anillos. El metal noble puede dividirse entre las



- 1 -

partes del catalizador en todas las clases de formas, por ejemplo, solamente sobre el exterior de las partículas o en una piel de las partículas o distribuirse en partículas más o menos homogéneamente. Las medidas de las partículas no están limitadas; el tamaño más grande de una partícula puede ser por ejemplo entre 0,05 y 15 mm. Se ha encontrado que el tamaño de las partículas tiene poca o ninguna influencia sobre la conversión y sobre la selectividad para alcoholbenceno.

Los metales nobles pueden ser depositados sobre el soporte de cualquier modo deseado, por ejemplo, impregnando el soporte con una solución, por ejemplo, en agua, de ácido hexacloroplatínico ( $H_2PtCl_6$ ) de hidróxido de tetra-aminplatino ( $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ ) o de nitrato de rodio ( $Rh(NO_3)_3$ ). Puede aplicarse cualquier grado de dispersión de los metales preciosos sobre el soporte. Los compuestos de los metales preciosos pueden convertirse sobre el soporte en el metal propiamente dicho de cualquier modo adecuado, por ejemplo, por calentamiento en aire a una temperatura comprendida entre, por ejemplo, 450 y 550°C seguido por reducción, por ejemplo con hidrógeno, del óxido formado en este calentamiento, a una temperatura de al menos 150°C, por ejemplo entre 225 y 400°C. En muchos



casos será suficiente para la hidrogenolisis del presente invento calentar el soporte que contiene un compuesto de un metal noble, por ejemplo un compuesto de platino, paladio o rodio en una atmósfera que contiene hidrógeno, antes de que los compuestos que han de ser sometidos a hidrogenolisis se pongan en contacto con el catalizador.

Después que ha sido aplicado una cantidad recientemente preparada o acabada de regenerar, de catalizador, los alcoholes de partida son totalmente, durante un período particularmente largo interrumpido o casi totalmente convertidos en alcoholbencenos, pero las fenilalcoholcetonas se convierten usualmente en un grado continuamente decreciente después de una conversión completa o sustancialmente completa inicial. Esta disminución en la conversión de las fenilalcoholcetonas transcurre, sin embargo, relativamente lenta cuando se aplica más del 0,3% en peso del metal noble, referido al soporte. La velocidad de esta disminución puede reducirse además: (a) aumentando la presión por elevación de la presión parcial del hidrógeno, y/o (b) aumentando la relación molar hidrógeno: (fenilalcoholcetona + alcohol de partida) y/o (c) disminuyendo la temperatura. Cuando la temperatura descendía por debajo de 325°C era frecuente obser-

- 1 JUN



var que después de una disminución inicial la conversión de la fenilalcohilcetona alcanzaba una velocidad constante mientras que se mantenía una selectividad elevada para el alcoholbenceno.

5 El contenido de etilciclohexano del producto de reacción aumenta a medida que lo hace la presión parcial de hidrógeno y disminuye la temperatura. Se ha observado, sin embargo, que la hidrogenación de etilbenceno a etilciclohexano transcurre usualmente  
10 tan lentamente que no se alcanza el equilibrio termodinámico. Especialmente cuando se aplican velocidades espaciales relativamente altas - que permite el presente invento - parece que el contenido de etilciclohexano en el producto de reacción es usualmente  
15 considerablemente más bajo que el que se produce de acuerdo con el equilibrio termodinámico bajo las condiciones reinantes. Este contenido bajo de etilciclohexano es naturalmente, una ventaja importante.

20 Después de que la actividad del catalizador ha descendido hasta un nivel inaceptablemente bajo, si se desea, el catalizador puede regenerarse quemando el material carbonoso presente en su superficie, con un gas oxidante. El gas oxidante aplicado, puede ser por ejemplo, aire, aire enriquecido con oxígeno  
25 o aire que ha sido diluido con un gas inerte, por ejem-



- 1 J

plo, nitrógeno. La regeneración puede efectuarse a una temperatura comprendida entre por ejemplo 300 y 450°C.

5 Puede aplicarse cualquier medio posible para impedir que como resultado del calor desarrollado por la hidrogenolisis, la temperatura de la mezcla de reacción se eleve indebidamente. El calor desarrollado puede descargarse, por ejemplo, por medio de intercambio de calor indirecto, o - lo que es preferido -  
10 ser absorbido por un agente diluyente presente en la mezcla de reacción. Es posible aplicar tanto agente diluyente que sea factible la ejecución adiabática de la hidrogenolisis. En el caso de la ejecución en fase gaseosa pueden emplearse agentes diluyentes inertes,  
15 por ejemplo nitrógeno, un gas noble, o un alcano en las condiciones de reacción. Se prefiere aplicar el alcoholbenceno que ha de prepararse en calidad de agente diluyente. Este alcoholbenceno no es inerte, y en una pequeña parte será hidrogenado al alcoholciclohexano derivado del mismo. De la siguiente descripción  
20 parece que esto no es un inconveniente. Del producto de reacción formado en la hidrogenolisis el alcoholbenceno y alcoholciclohexano derivado del mismo pueden separarse después de condensación y separación  
25 del hidrógeno y el agua por medio de destilación frac-



cionada. El alcoholciclohexano separado puede recircularse a las fenilalcoholcetonas y los alcoholes de partida que han de ser sometidos a hidrogenolisis, como resultado de lo cual no se hidrogenará o lo hará difícilmente, el alcoholbenceno a alcoholciclohexano durante la hidrogenolisis. Cuando se aumenta la presión parcial de hidrógeno se formará más alcoholciclohexano, pero esta hidrogenación está contrarrestada cuando al mismo tiempo se aumenta el contenido de alcoholciclohexano en la mezcla de partida. Como la aplicación de presiones parciales de hidrógeno relativamente elevadas ha de conseguirse ajustando la presión total a, por ejemplo 25-35 bares absolutos, lo que hace posible que el catalizador sea empleado durante un período muy largo en un intervalo, se prefiere aislar el alcoholciclohexano de la mezcla de reacción y recircularlo total o parcialmente a las fenilalcoholcetonas y/o alcoholes fenílicos que han de ser sometidos a hidrogenolisis.

Ejemplos de fenilalcoholcetonas y alcoholes de partida que pueden aplicarse de acuerdo con el presente invento, son metilfenilcetona, etilfenilcetona, propilfenilcetona, isopropilfenilcetona, metil-4-metilfenilcetona, 1-feniletanol, 1-fenilpropanol, 1-fenil-2-metilpropanol, 2-fenil-2-propanol, 1-(4-metilfenil)-

-1 JUN



etanol, 1-fenil-2-metilpropanol y 2-(4-isopropilfenil)-  
2-propanol. Se han obtenido resultados muy buenos con  
metilfenilcetona y 1-feniletanol.

El presente invento es de importancia para  
5 la epoxidación catalítica de compuestos etilénicamen-  
te insaturados por medio de un hidroperóxido aromáti-  
co, cuyos grupos hidropoxi y fenilo están unidos a  
un átomo de carbono. La mezcla de reacción formada en  
la epoxidación contiene generalmente epóxido, compues-  
10 to etilénicamente insaturado no convertido, cataliza-  
dor de epoxidación en el caso en que sea homogénea,  
fenilalcoholcetona, alcohol de partida, alcoholbence-  
no, compuestos con un punto de ebullición inferior y  
compuestos con un punto de ebullición superior al de  
15 los seis compuestos mencionados. La fenilalcoholceto-  
na, el alcohol de partida y el alcoholbenceno, pueden  
usualmente ser aislados juntos de un modo fácil, por  
ejemplo por medio de destilación; si se desea, esto  
puede hacerse junto con los compuestos que tienen un  
20 punto de ebullición superior al de los seis compuestos  
mencionados. Esta mezcla aislada puede combinarse con  
la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con el pre-  
sente invento - después de que hayan sido separados  
de esta mezcla de reacción el hidrógeno, el agua y el  
25 alcoholciclohexano - y de las mezclas combinadas pue-



de aislarse el alcohilbenceno por medio de destilación fraccionada, son separados los compuestos que tienen un punto de ebullición superior al de los seis compuestos mencionados, incluyendo opcionalmente el catalizador de epoxidación, y se obtiene una fracción que contiene fenilalcoholcetona, alcohol de partida y alcohilbenceno. La fracción última puede ser sometida a hidrogenolisis de acuerdo con el presente invento, opcionalmente junto con la mezcla de reacción recirculada cuya agua e hidrógeno han sido separados primeramente. El alcohilbenceno aislado puede convertirse de un modo bien conocido en el hidroperóxido derivado del mismo, el cual, si se desea, puede aplicarse en la epoxidación catalítica. Ejemplos de epoxidaciones catalíticas son las del cloruro de alilo en epiclorhidrina y la de propeno en óxido de propeno por medio de hidroperóxido de etilbenceno.

El invento se ilustra adicionalmente con referencia a los Ejemplos. Las velocidades espaciales han sido indicadas en litros (de fenilalcoholcetona + alcohol de partida)/kilo de catalizador/hora.

#### EJEMPLO I

Un material comercial que consistía en óxido de aluminio que contenía 0,8% en peso de platino, 0,81% en peso de sulfato, calculado como azufre y 0,76%



en peso de cloruro, calculado como cloro, fue ensaya-  
do como catalizador. El óxido de aluminio que tenía  
una superficie específica de  $234 \text{ m}^2/\text{g}$ , y un volumen  
de poros de  $0,64 \text{ ml/g}$ . El catalizador estaba presen-  
5 te en partículas con medidas máximas comprendidas en-  
tre  $0,177$  y  $0,420 \text{ mm}$ . y tenía una densidad aparente  
de  $0,57 \text{ g/ml}$ . El catalizador fue ensayado en un tubo  
utilizado como lecho fijo con un diámetro de  $2 \text{ cm}$ . y  
una altura de  $8 \text{ cm}$ . Con este lecho se efectuaron 8  
10 experimentos. Con cada experimento se hizo pasar me-  
tilfenilcetona diluida con 4 partes en peso de n-deca-  
no a través del lecho en dirección descendente junto  
con hidrógeno. La temperatura, presión y relación mo-  
lar hidrógeno: metilfenilcetona fue variada tal como  
15 se indica en la Tabla A. La metilfenilcetona se hizo  
pasar a través del lecho con una baja velocidad espa-  
cial de  $0,9 \text{ litros/kg/hora}$ , debido a que en los expe-  
rimentos 1 y 2, que no son de acuerdo con el invento,  
la hidrogenólisis dura relativamente mucho tiempo. La  
20 Tabla A también muestra la conversión resultante de  
metilfenilcetona, así como las selectividades para los  
cinco compuestos y los compuestos con un punto de ebu-  
llición atmosférico inferior a  $125^\circ\text{C}$ . El tiempo total  
de los experimentos fue 50 horas.

25

25.5.74  
H.M.C.

Tabla A

Exp. No	Temp. °C	Presión, Bares	Relación molar H <sub>2</sub> : metilfenil cetona	Conversión, %	selectividad para...% en moles etil- etil- ben- ceno	1-fenil etanol	1-ciclohexil etanol	metil ciclohexil cetona	compuestos con punto de ebullición inferior a 125°C
1	120	10	4	98,4	5,0	18,5	1,0	73,4	2,1
2	140	10	4	97,6	9,3	25,8	1,1	61,3	0,8
3	200	10	4	100	36,6	51,0	0,8	1,4	10,6
4	200	10	2,5	86,4	63,7	22,7	0	0,2	13,4
5	300	10	2,5	100	99,3	0,4	0	0	0,2
6	300	20	2,5	100	72,5	27,4	0	0	0,1
7	300	5	2,5	100	99,5	0,1	0	0	0,4
8	300	5	4	100	98,8	0,9	0	0	0,3

1 17 1





EJEMPLO II

Después de que hubieron finalizado los experimentos descritos en el Ejemplo I, una mezcla que contenía 60% en peso de etilbenceno, 33,5% en peso de 1-feniletanol y 6,5 en peso de metilfenilcetona fue hecha pasar a través del lecho junto con hidrógeno a una velocidad espacial de 1,8 litros/kg/hora. La presión era 5 bares absolutos y la relación molar hidrógeno: (metilfenilcetona + 1-feniletanol) era 1,45.

La conversión y la composición del producto de reacción se determinó después de 31 y 51 horas de operación a una temperatura de 300°C. Después de 51 horas de operación se elevó la temperatura a 350°C y la conversión y composición del producto de reacción fueron determinadas dos horas más tarde. Los resultados se muestran en la Tabla B.

25.5.74  
H.M.C.

Tabla B

Temp. °C	horas de ope- ración	conversión (1-fe- niletanol + me- tilfenilcetona)%	composición del producto de reacción, % en moles	
			etilbenzeno	etilciclohexano estireno
300	31	100	>99	0
300	51	95,5	98	<1
350	53	97,5	98	<1

- 19 -





-1

La muestra de partida y las mezclas de reacción obtenidas estaban exentas de azufre. Elevando la temperatura a 400°C, después de 53 horas de operación ocurrió que el producto de reacción contenía compuestos de azufre.

### EJEMPLO III

#### Preparación del catalizador A

Un óxido de aluminio comercial muy puro se calentó en aire durante 1 hora a una temperatura de 500°C. Luego 100 gramos del óxido de aluminio fueron impregnados con 40 ml de una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico ( $H_2PtCl_6$ ), que contenían 38,2 mg de este ácido por ml. El óxido de aluminio impregnado fue dejado solo durante media hora a temperatura ambiente, y luego fue secado a una temperatura de 120°C y calentado en aire durante una hora a una temperatura de 500°C. El catalizador así preparado contenía 0,8% en peso de platino, 0,66% en peso de cloruro, calculado como cloro, tenía una superficie específica de 185 m<sup>2</sup>/gramo y un volumen de poros de 0,44 ml/g y estaba constituido por partículas con medidas máximas comprendidas entre 0,177 y 0,420 mm. La densidad aparente era 0,66 g/ml.

#### Preparación del catalizador B

Un óxido de aluminio comercial muy puro



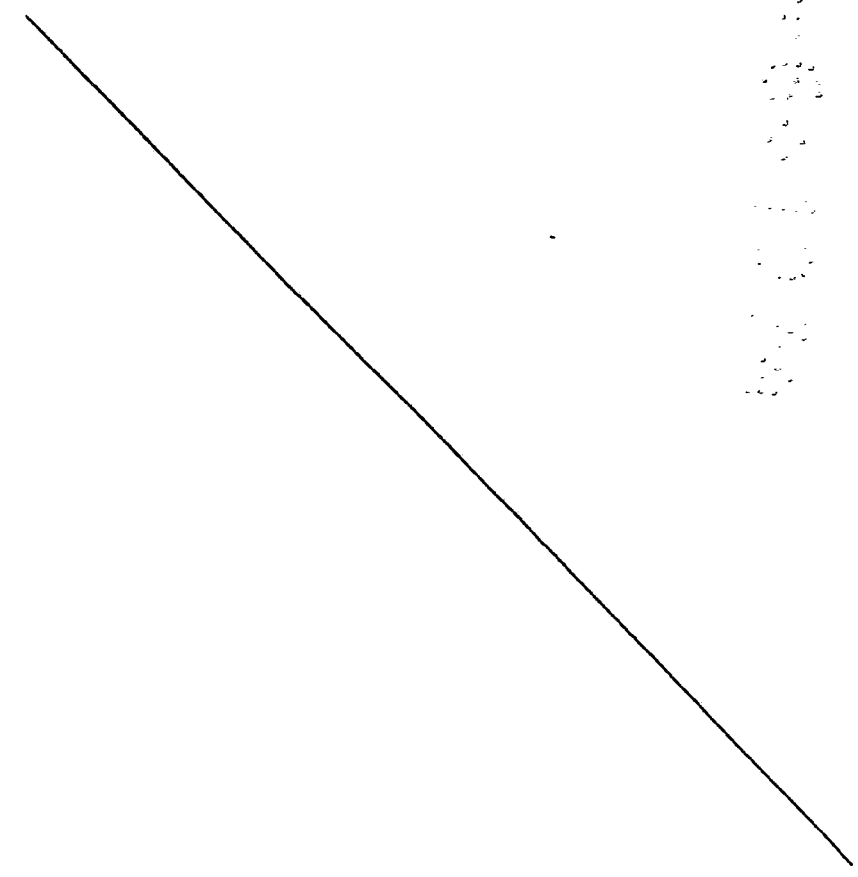
- diferente del empleado para la preparación del catalizador A - se calentó en aire durante 1 hora a una temperatura de 500°C. Después 100 gramos del óxido de aluminio fueron impregnados con 83 ml de una  
5 solución acuosa de ácido hexacloroplatínico ( $H_2PtCl_6$ ) que contenían 20,2 mg de este ácido por ml. El óxido de aluminio impregnado se dejó durante media hora a temperatura ambiente, y luego se secó a una temperatura de 120°C y se calentó en aire durante 1 hora  
10 a una temperatura de 500°C. El catalizador así preparado contenía 0,8% en peso de platino, 0,66% en peso de cloruro, calculado como cloro, tenía una superficie específica de 230 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,83 ml/g y estaba constituido por partículas  
15 que tenían medidas máximas comprendidas entre 0,177 y 0,420 mm. La densidad aparente era 0,52 g/ml.

#### Hidrogenolisis

Los catalizadores A y B fueron ensayados en un lecho fijo con un diámetro de 1,2 cm. En ambos experimentos se hizo pasar a través del lecho en  
20 dirección descendente una mezcla que consistía en 63,4% en moles de etilbenceno, 30,6% en moles de 1-feniletanol y 6,0% en moles de metilfenilcetona con hidrógeno en una relación molar hidrógeno: (1-feniletanol + metilfenilcetona) de 1,45 a una presión de  
25

-1 JUN 1974

12 bares absolutos y una temperatura de 350°C. La  
velocidad espacial fue 8 litros/kilo/hora, de modo  
que para el catalizador A era 12,1 y para el catali-  
zador B era 15,4 litros/kilo/hora. La Tabla C mues-  
5 tra los resultados obtenidos después de cinco horas  
de operación.



25.5.74  
H.M.C.

TABLA C

Catalizador	conversión (1-fenil- etanol + metilfe- nilcetona.)	composición del producto de reacción, % en moles			compuestos con un pun- to de ebu- llición in- ferior a 125°C
		etilbenceno	etil ciclohexano	estireno	
A	95	99,7	0,05	0,2	0,05
B	98	99,6	0,1	0,1	0,15

- 23 -

1 JUN. 1974





#### EJEMPLO IV

Los catalizadores A y B fueron preparados de nuevo del mismo modo que se ha descrito en el Ejemplo III, pero ahora los catalizadores fueron configurados en partículas cilíndricas que tenían un diámetro de 1,5 y 5,5 mm. respectivamente. Las partículas cilíndricas del catalizador B tenían un espacio hueco configurado de forma cilíndrica cuyo eje central coincidía con el de la partícula cilíndrica; el diámetro del espacio hueco era 2,5 mm. Estos dos catalizadores y dos cantidades recientemente preparadas de los catalizadores A y B con las dimensiones ya mencionadas en el Ejemplo III fueron ensayados en un lecho fijo haciendo pasar en dirección descendente una mezcla que consistía en 63,4% en moles de etilbenceno, 30,6% en moles de 1-feniletanol y 6,0% en moles de metilfenilcetona junto con hidrógeno en una relación molar hidrógeno: (1-feniletanol + metilfenilcetona) de 1,45 a través del lecho a una presión de 12 bares absolutos y una temperatura de 350°C. Dentro de un período de 25 horas la velocidad espacial se redujo gradualmente desde 66,8 a 6 litros/kg/hora. La Tabla D muestra las conversiones del 1-feniletanol y de metilfenilcetona. Un guión indica que no se hubo determinado la conversión.

25.5.74  
H.M.C.

Tabla D

Velocidad espacial 1/kg/hora	% de conversión, catalizador	
	A, tamaño de partículas en mm dimensiones mayores diámetro entre 0,177. y 0,420	B, tamaño de partículas en mm dimensiones mayores diámetro entre 0,177 y 0,420
66,8	-	81
32	-	92
25,8	93	-
16	-	97
12	95	-
8	-	100
6	100	-

- 25 -



- 1 JUN. 1974



EJEMPLO V

Un catalizador con 0,8, otro con 0,4 y otro con 0,2% en peso de platino sobre el mismo óxido de aluminio muy puro como en el catalizador A del Ejemplo III, y preparados de un modo análogo fueron ensayados haciendo pasar mezclas de partida de la misma composición que en el Ejemplo III a través de un lecho fijo de cada uno de los catalizadores con una velocidad espacial de 16 litros/kg/hora, a una temperatura de 350°C. Los lechos consistían en partículas de forma cilíndrica con un diámetro de 1,5 mm. Las condiciones de reacción restantes fueron como en el Ejemplo III. La Tabla E muestra las conversiones y composiciones resultantes de los productos de reacción medidas después de tres horas de operación.

25.5.74  
H.M.C.

Tabla E

Cat. % en peso de Pt	conversión %			composición del producto de reacción, % en moles			
	metil fenil cetona	1-fenil etanol	total	etil- benceno	etil- ciclo- hexano	estireno	compuestos con un punto de ebullición inferior a 125°C
0,8	88,4	99,5	97,6	99,1	0,1	0,4	0,4
0,4	85,1	99,0	96,9	98,9	0,1	0,7	0,3
0,2	73,6	98,7	94,6	99,0	0,05	0,7	0,3





EJEMPLO VI

Dos cantidades recientemente preparadas del catalizador B mencionado en el Ejemplo III fueron ensayadas, tal como se ha descrito en el Ejemplo III, a una temperatura de 350°C y una velocidad espacial de 4 litros/kg/hora, con el empleo de diferentes relaciones molares de hidrógeno: (1-feniletanol + metilfenilcetona). La Tabla F muestra los resultados en los momentos en los que la velocidad espacial fue elevada durante un corto tiempo desde 4 a 16 litros/kg/hora. El 1-feniletanol se convertía invariablemente en más del 99,5%.

25.5.74  
H.M.C.

Tabla F

Horas de operación después de comenzar el experimento	conversión de la metilfenilcetona, %, a una relación molar H <sub>2</sub> : (1-feniletanol + metilfenilcetona) de	
	1,25 (presión 12 bares)	2,4 (presión 14,5 bares)
2	94	96
20	90	95
43	81	-
67	77	-
95	-	91
121	68	-
142	-	89



5-1 JUN 1974

EJEMPLO VII

Una mezcla de partida con la composición mencionada en el Ejemplo III fue hecha pasar a través de un lecho fijo de catalizador B tal como se ha mencionado en el Ejemplo III, junto con hidrógeno en una relación molar hidrógeno: (1-feniletanol + metilfenilcetona) de 2,4, a una presión de 7,5 bares absolutos, y una temperatura de 300°C con una velocidad espacial de 4 litros/kg/hora. La Tabla G muestra que conversiones fueron observadas para la metilfenilcetona después del número de horas de operación indicado. El 1-feniletanol se convertía invariablemente en su totalidad.

25.5.74  
H.M.C.

Table G

Horas de operación	conversión de metilfenilcetona	horas de operación	conversión de me- tilfenilcetona
3	97,4	95	75,2
6	96,3	103	77,6
72	75	119	75,8
78	74,4		



-1 JUN. 1974



### EJEMPLO VIII

Mezclas de partida que consistían en 83,3% en peso de etilbenceno, 2,9% en peso de metilfenilcetona y 13,8% en peso de 1-feniletanol fueron hechas  
5 pasar a través de lechos fijos de los catalizadores A y B junto con hidrógeno en una relación molar hidrógeno: (1-feniletanol + metilfenilcetona) de 2,4 a una presión de 14,5 bares absolutos y una temperatura de 350°C. Los catalizadores eran catalizadores de  
10 platforming comerciales que consistían en nódulos con un diámetro de 1,5 mm que contenían 0,37 y 0,8% en peso de platino respectivamente, y 0,88% en peso y 0,44% en peso de cloro respectivamente sobre óxido de aluminio. El catalizador B también contenía  
15 0,44% en peso de flúor. La Tabla H muestra las velocidades espaciales aplicadas así como las conversiones y composiciones del producto de reacción observadas.

25.5.74  
H.M.C.

Tabla H

Cat.	velocidad espacial l/kg/hora	conversión, %			composición del producto de reacción, % en moles		
		metil fenil cetona	1-fenil etanol	etil- ciclo- hexano	etil- estireno	compuestos con un punto de ebullición inferior a 125°C.	
A	14,5	97	100	99,5	0,3	0,05	0,1
B	25,5	95	100	99,3	0,5	0,1	0,1





EJEMPLO IX

Una mezcla de partida que tenía la misma composición que la del Ejemplo VIII, se hizo pasar a través de un lecho fijo del catalizador A mencionado en el Ejemplo VIII a una temperatura de 350°C. La presión, la relación molar hidrógeno: (1-feniletanol + metilfenilcetona) y la velocidad espacial fueron variadas según se indica en la Tabla I. La Tabla I muestra también que conversiones de metilfenilcetona fueron observadas después del número de horas de operación indicado. En el momento de observación la velocidad espacial fue elevada a los valores mencionados entre paréntesis durante un corto período. Después de la hidrogenolisis de 1177 kg de (metilfenilcetona + 1-feniletanol) por kilo de catalizador se hizo pasar aire a una temperatura de 400°C a través del lecho catalítico. Como resultado de esto, la actividad del catalizador se recuperó completamente tal como se muestra por los tres últimos experimentos mencionados en la Tabla I.

25.5.74  
H.M.C.

Tabla I

Presión, bares	relación molar H <sub>2</sub> : (1-fenil-etanol + metil-fenilcetona)	velocidad espacial l/kg/hora	kg (metilfenil cetona y 1-fenil etanol) por kg de catalizador	Conversión de la metil-fenilcetona, %.
14,5	2,4	1,66(14,6)	15 60 184 235	99 97 87 83
29	2,4	3,32(29,2)	378 480 550	70 66,5 65
1,5	2,4	1,66(14,6)	604 731 778	71 60 53
29	6,0	2,3(12,2)	800 967 1177	88 85 82,5
14,5	2,4	1,66(14,6)	13	96
29	6,0	2,3(12,2)	25 114	99 98,5

1 JUN.





El 1-feniletanol se convirtió invariablemente de modo completo. Antes de la regeneración la mezcla de reacción contenía continuamente más de 98,8% en moles de etilbenceno. Después de la regeneración la mezcla de reacción contenía más de 99,5% moles de etilbenceno a la presión de 14,5 bares.

Después de que habían pasado 800 kg (metilfenilcetona + 1-feniletanol) por kg de catalizador, a través del lecho de catalizador la metilfenilcetona fue todavía convertida enteramente a una velocidad espacial de 2,3 litros/kg<sup>-1</sup>/hora<sup>-1</sup> y la mezcla de reacción contenía 3-4% en moles de etilciclohexano. Como resultado del corto aumento de la velocidad espacial a 12,2 litros/kg<sup>-1</sup>/hora<sup>-1</sup> la conversión de la metilfenilcetona descendió a 88% (véase Tabla I) y el producto de reacción contenía solamente 0,6-0,8% en moles de etilciclohexano.

Después de la regeneración la metilfenilcetona fue totalmente convertida a una velocidad de 2,3 litros/kg<sup>-1</sup>/hora<sup>-1</sup> y la mezcla de reacción contenía 16,5% en moles de etilciclohexano. Como resultado del pequeño aumento de la velocidad espacial hasta 12,2 litro/kg<sup>-1</sup>/hora<sup>-1</sup> la conversión de la metilfenilcetona fue 99% y el producto de reacción contenía solamente 7% en moles de etilciclohexano.

-1 JUN.



El contenido de etilciclohexano es 18% en moles en el caso del equilibrio termodinámico.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 23 de Mayo de 1973, bajo el Nº 73 07174, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para la preparación de alcoholbencenos por hidrogenolisis de fenilalcoholcetonas y/o alcoholes fenílicos cuyos grupos fenilo e hidroxilo están unidos a un átomo de carbono, caracterizado porque una fenilalcoholcetona y/o un alcohol fenílico cuyos grupos fenilo e hidroxilo es-

25

25.5.74  
H.M.C.

-1 JUN. 1974



tán unidos a un átomo de carbono se ponen en contacto a una temperatura superior a  $175^{\circ}\text{C}$  en presencia de hidrógeno con un metal noble soportado del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos en cantidad de catalizador.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la fenilalcoholcetona y/o el alcohol fenílico se ponen en contacto con el catalizador en fase gaseosa a una velocidad espacial comprendida entre dos y 20 litros/kg/hora.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la fenilalcoholcetona y/o el alcohol fenílico se ponen en contacto con el catalizador a una velocidad espacial comprendida entre 10 y 60 litros/kg/hora.

4ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura se mantiene en un valor comprendido entre  $250$  y  $375^{\circ}\text{C}$ .

5ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material de partida se pone en contacto con el catalizador a una presión comprendida entre 2 y 40 bares absolutos.

6ª.- Un procedimiento según una o más de

25.5.74  
H.M.C.

- 1 JUN. 1974



las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se usa platino en calidad de metal noble.

7ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplea óxido de aluminio como soporte.

8ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el metal noble se emplea en un porcentaje en peso comprendido entre 0,3 y 1 basado en el soporte.

9ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplea metilfenilcetona en calidad de fenilalcohol y/o 1-feniletanol en calidad de alcohol fenílico.

10ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fenilalcohol y el alcohol fenílico han sido formados a partir de un hidroperóxido a cuyo átomo de carbono que lleva el grupo hidropoxi está también unido un grupo fenilo, durante la aplicación de este hidroperóxido para la epoxidación catalítica de un compuesto etilénicamente insaturado.

11ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por-

- 1 JUN. 1974



que los materiales de partida empleados son fenilalcohilcetona y/o alcoholes fenílicos que han sido diluidos con alcoholbenceno.

5 12ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se aísla de la mezcla de reacción el alcoholciclohexano derivado del alcoholbenceno y se recircula total o parcialmente a las fenilalcoholcetonas y/o los alcoholes fenílicos que han de ser sometidos a hidrogenólisis.

10 13ª.- Un procedimiento para la preparación de alcoholbencenos.

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

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

1 JUN. 1974

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Per Poder.

25.5.74  
H.M.C.

- 40 -