

228203

P.-14.540

Case 808

228203

27 JUN 1958



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDI MENTO DE ISOMERIZACION DE COMPUESTOS ORGANICOS"

=====

Esta invención se refiere a la isomerización de compuestos orgánicos y se relaciona más en particular con el empleo de una nueva composición catalizadora para efectuar la isomerización deseada.

5

En los últimos años, debido a los avances de



228203

la industria automovilística, ha sido necesario disponer de carburantes de índice de octano relativamente elevado. se han descrito muchos métodos para la producción de carburantes con elevada capacidad antidetonante. Estos métodos incluyen procesos de isomerización, algunos de los cuales se han empleado para producir isoparafinas para su reacción subsiguiente con olefinas, formando una fracción de carburante de motores de elevado índice de octano, designada generalmente como alquilate. Además de la producción de uno de los productos reaccionantes para la alquilación, la isomerización se ha utilizado también para aumentar las características antidetonantes de los hidrocarburos saturados, como por ejemplo, parafinas y naftenos que se encuentran en fracciones relacionadas de gasolina. Un ejemplo del último tipo de operación es el proceso en el que las fracciones de pentano y hexano se isomerizan produciendo mezclas de isopentano y hexanos isómeros, que a continuación pueden emplearse como materiales de mezcla en carburantes de aviación.

En la mayoría de los procesos de isomerización antes mencionados, se emplean agentes catalíticos para efectuar la reagrupación molecular deseada. Ordinariamente, estos agentes catalíticos están formados por halogenuros metálicos, como cloruro de aluminio y bromuro de aluminio, que han sido activados por adición del correspondiente halogenuro de hidrógeno. Estos materiales catalíticos fueron inicialmente muy activos y efectuaron altas conversiones por pasadas, sin embargo la actividad de estos catalizadores



228203

era tan elevada que los catalizadores aceleraban las reacciones de descomposición, así como las reacciones de isomerización, resultando que el rendimiento final de producto isomerizado disminuía. La descomposición aumentó también considerablemente el consumo de catalizador, debido a la reacción del material fragmentario con el agente catalítico, formando materiales impuros. El presente invento se basa en el descubrimiento de un agente catalítico que puede emplearse más eficazmente para la isomerización de hidrocarburos saturados, así como de otros tipos de compuestos orgánicos homerizables.

Así, el procedimiento del presente invento comprende la realización de la isomerización de un compuesto orgánico isomerizable en presencia de fluoruro de hidrógeno prácticamente anhidro, mezclado con un compuesto preformado de halogenuro metálico y halogenuro de boro.

En una forma más específica de llevar a cabo este invento, un hidrocarburo saturado isomerizable se isomeriza en presencia de fluoruro de hidrógeno, mezclado con un compuesto preformado de trifluoruro de boro y un fluoruro de un metal del grupo del hierro.

En otra forma de llevar a cabo el presente invento, la isomerización de un hidrocarburo saturado isomerizable se efectúa en forma continua, sometiendo una corriente del hidrocarburo, a una temperatura prácticamente en el intervalo desde -50°C a 300°C, una presión desde la atmósfera a 340 atmósferas y a una velocidad espacial del líquido por hora de 0,25 a 25, al contacto con un catalizador que con-



228203

prende fluoruro de hidrógeno y un agregado sólido de un soporte prácticamente inerte con un complejo de trifluoruro de boro y un fluoruro metálico del grupo del hierro, siendo preferentemente el fluoruro metálico del grupo del hierro fluoruro ferroso, y siendo el flujo de producto reaccionante isomerizable, medido como líquido, por volumen de catalizador, por hora.

El procedimiento de este invento es aplicable para la isomerización de compuestos orgánicos isomerizables, incluyéndose ácidos orgánicos, alcoholes, éteres y similares. El procedimiento del invento es aplicable más en particular a la isomerización de hidrocarburos saturados incluyéndose las parafinas y naftenos y es especialmente adecuado para la isomerización de parafinas de cadena recta o débilmente ramificada, que contengan 4 o más átomos de carbono por molécula, incluyéndose pentano normal, hexano, heptano y octano; o cicloparafinas que contienen ordinariamente por lo menos 5 átomos de carbono en el anillo, como por ejemplo cicloheptanos y ciclohexanos incluyendo dimetilciclohexano, metilciclohexano y ciclohexano. También es aplicable a la conversión de mezclas de parafinas y/o naftenos, como las que derivan de la destilación fraccionada selectiva de gasolinas de primera destilación. El procedimiento de este invento es también adecuado para la isomerización de olefinas, por ejemplo, la isomerización de buteno-1 a buteno-2 y la isomerización de 3-metil-buteno-1 a 2-metil-buteno-1. Además, el procedimiento puede emplearse para la isomeriza-

27 1955



228203

ción de hidrocarburos alquil-aromáticos, por ejemplo, la isomerización de etil-benceno a dimetil-benceno o xileno y la isomerización de propil-benceno a trimetil-benceno.

5 El catalizador empleado en el procedimiento del presente invento es esencialmente un sistema aniónico que contiene fluoruro de hidrógeno y un complejo de un halogenuro metálico y halogenuro de boro. El complejo es un complejo pre-

10 formado, porque se forma antes de la operación de isomerización y en ausencia del compuesto orgánico a isomerizar. Puede emplearse cualquier halogenuro metálico adecuado que forme un complejo con un halogenuro de boro. Ejemplos de tales halogenuros son los halogenuros de cromo, molibdeno, tung-

15 steno, titanio, manganeso, vanadio, zircónio y particularmente los halogenuros de los metales del grupo del hierro, esto es, hierro, níquel y/o cobalto. De los metales del grupo del hierro, el hierro es preferido. Los halogenuros preferidos específicamente son los fluoruros y según esto un fluoruro de

20 hierro es la sal preferida, que se emplea en particular. En general, los fluoruros metálicos en el estado inferior de valencia parecen ser más eficaces y son preferidos. Esto incluye en particular el fluoruro ferroso. Análogamente, el fluoruro cobaltoso y el fluoruro níqueloso son más eficaces que los correspondientes fluoruros en un estado superior de va-

25 lencia.

En el complejo utilizado como componente del catalizador del proceso presente, se prefiere que el halogenuro metálico y el halogenuro de boro contengan el mismo halóge-



228203

no, por ejemplo, fluoruro metálico y trifluoruro de boro, aunque en algunos casos los halogenuros pueden ser diferentes, por ejemplo, fluoruro metálico y trifluoruro de boro. De los halogenuros de boro, es decir, fluoruro de boro, cloruro de boro, bromuro de boro y yoduro de boro, el fluoruro de boro es específicamente preferido, puesto que, en general, produce el complejo más activo y tiene también otras características que le dan superioridad sobre los demás halogenuros de boro, cuando se utiliza en un agregado catalítico.

La composición catalítica preferida comprende fluoruro de hidrógeno y un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso. Este complejo da un análisis según la fórmula FeF_5B y se cree que tiene la forma $FeF_2 \cdot BF_3$. La composición puede incluir también complejos que contengan dos y posiblemente más constituyentes BF_3 formando complejo con fluoruro ferroso. También es posible que un constituyente BF_3 pueda formar complejo con dos o quizá más constituyentes de fluoruro metálico, efectuando así la asociación necesaria de estos componentes con objeto de producir las propiedades catalíticas activas. Dada la fórmula teórica antes ⁷ indicada y el método como se ha preparado el complejo, así como la estabilidad del trifluoruro de boro, se supone que el constituyente trifluoruro de boro está presente como tal en el complejo y no se disocia.

El complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso es un sólido blanco no tóxico y es estable a tempe-



228203

ratura y presión ordinarias. Sin embargo, cuando se calienta a la presión atmosférica pierde trifluoruro de boro, al principio gradualmente y de forma considerable a 50°C. Por lo tanto, el complejo no debe calentarse a elevada temperatura a la presión atmosférica. Sin embargo, cuando se quiere calentar el catalizador, o para llevar a cabo las reacciones a temperaturas elevadas, la calefacción y la reacción deben efectuarse a presión suficiente para evitar una pérdida de trifluoruro de boro.

El complejo puede formarse de cualquier forma adecuada. En uno de los métodos, se hace reaccionar halogenuro de hidrógeno con el metal, para formar halogenuro metálico, y después se hace reaccionar este último con halogenuro de boro, formando el complejo. Como ejemplo específico, el fluoruro de hidrógeno se hace reaccionar con hierro, formando fluoruro ferroso y entonces se hace reaccionar el último con trifluoruro de boro para formar el complejo. En otro método, el halogenuro de hidrógeno y el halogenuro de boro se ponen en contacto simultáneamente con el metal. Como ejemplo específico, el fluoruro de hidrógeno y el trifluoruro de boro se ponen en contacto simultáneamente con hierro. Para la preparación del complejo es probablemente necesario que haya un ambiente de halogenuro de hidrógeno presente durante la adición de halogenuro de boro. Por ejemplo, preferentemente debe haber fluoruro de hidrógeno presente durante la adición del trifluoruro de boro. Por lo tanto, cuando se añade primero el fluoruro de hidrógeno y después el trifluoruro de boro, debe haber presente un



228203

exceso de fluoruro de hidrógeno en el sistema, más allá del exigido por la ecuación: $Fe + 2HF = FeF_2 + H_2$, con objeto de efectuar la formación del complejo deseado: El metal, por ejemplo hierro, debe estar de preferencia en un estado finamente dividido y convenientemente en forma de polvo metálico. La reacción es exotérmica y produce un mol de hidrógeno por cada átomo gramo de hierro. Se observará que la reacción preferida supone dos moles de fluoruro de hidrógeno y un mol, tanto de hierro como de trifluoruro de boro.

El complejo, formado de la manera anterior, puede utilizarse tanto en solución líquida como en forma de masa sólida. Cuando se utiliza como líquido el complejo se prepara preferentemente como solución en fluoruro de hidrógeno anhidro. Puesto que el complejo es soluble en fluoruro de hidrógeno solamente en una pequeña extensión, se utilizará siempre un exceso de fluoruro de hidrógeno. Puede emplearse, en esta forma de realizar el procedimiento, un exceso de complejo sólido y el catalizador comprenderá una mezcla de fases líquida y sólida. Cuando se utiliza en forma de masa sólida, el complejo puede disponerse como un lecho fijo en una zona de reacción y el fluoruro de hidrógeno puede introducirse en la zona de reacción de una forma adecuada. En cualquier caso, se comprende que el fluoruro de hidrógeno puede utilizarse en forma líquida y/o gaseosa para preparar el complejo o durante el desarrollo de la operación.

En otra de las formas de llevar a cabo el procedimiento, en la que el complejo se utiliza como masa sólida, el



2282037

5 complejo se prepara como un agregado con un material de soporte adecuado. El material de soporte es preferible que no sea reactivo frente al fluoruro de hidrógeno y que sea poroso. Un soporte preferido particularmente comprende carbón activo. Otros materiales de soporte pueden estar formados por ciertos fluoruros metálicos, incluyéndose por ejemplo, fluoruro de aluminio, fluoruro cálcico, fluoruro magnésico, fluoruro de estroncio y fluoruro bórico. El agregado de complejo y soporte puede prepararse por cualquier procedimiento adecuado.

10

Se comprende que el soporte pueda contener otros fluoruros metálicos que no se disuelvan, separen o afecten perjudicialmente de otra manera, en contacto con el halogenuro de hidrógeno y en particular con fluoruro de hidrógeno. Análogamente, pueden utilizarse otros halogenuros, incluyéndose cloruros, bromuros y/o yoduros de los metales indicados antes específicamente o de otros metales, siempre que cumplan los requisitos anteriormente indicados. Además, pueden utilizarse óxidos metálicos u otros compuestos metálicos, siempre que conserven durante su empleo propiedades físicas satisfactorias. En algunos casos, el óxido metálico o compuesto metálico puede reaccionar en parte con el halogenuro de hidrógeno, pero conserva sus propiedades físicas, proporcionando un material de soporte adecuado. Se comprende que los diferentes soportes no son necesariamente igualmente apropiados y que el soporte a emplear en particular debe seleccionarse a la vista del complejo y halogenuro de hidrógeno específicos, utilizados como catalizador.

15

20

25



2282037

Aunque las descripciones aquí indicadas se refieren al complejo de fluoruro de hierro y fluoruro de boro, se comprende que puedan emplearse complejos de otros fluoruros metálicos con trifluoruro de boro, por ejemplo, fluoruro de cobalto con trifluoruro de boro o fluoruro de níquel con trifluoruro de boro. Los complejos de otros halogenuros metálicos con trifluoruro de boro pueden prepararse prácticamente por el mismo procedimiento descrito en relación con la preparación del complejo que contiene hierro. Análogamente, aunque el complejo preferido en el presente invento contiene fluor como halógeno, se comprende que en determinados casos el complejo puede contener uno o más de los otros halógenos, es decir, cloro, bromo y yodo, pero no necesariamente con resultados equivalentes. Además se comprende que puedan hacerse modificaciones adecuadas siempre que sea necesario para la preparación de estos otros complejos. En algunos casos, el complejo puede contener dos o más metales, particularmente del grupo del hierro y/o dos o más halógenos.

Según se ha indicado anteriormente, el presente invento exige el empleo de fluoruro de hidrógeno asociado con el complejo. El complejo solo no es un catalizador de isomerización efectivo. Las proporciones en que se emplea el fluoruro de hidrógeno y el complejo en el procedimiento presente pueden variar en un amplio margen, como por ejemplo, en proporciones molares de fluoruro de hidrógeno por proporción molar de complejo desde 0,01:1 a 200:1 o más, y pre-



228203

ferentemente de 0,5:1 a 150:1. Las proporciones específicas generalmente dependerán de la reacción particular que se catalice y de si el complejo se utiliza en forma de solución en fluoruro de hidrógeno o como una masa sólida.

5 En el procedimiento de este invento, la isomerización de un compuesto isomerizable puede efectuarse en atmósfera de hidrógeno o puede efectuarse sin atmósfera de hidrógeno. El catalizador empleado de acuerdo con este invento posee una actividad isomerizante elevada y es capaz
10 de isomerizar hidrocarburos en condiciones más suaves que las empleadas con los catalizadores de isomerización ordinarios. Las condiciones de operación que han de emplearse dependerán del compuesto particular que se isomeriza y generalmente se harán a temperatura ambiente, aunque pueden utilizarse tem-
15 peraturas algo elevadas, particularmente con presiones superiores a la atmosférica. En algunas reacciones, puede ser preferible utilizar temperaturas inferiores a la atmosférica. Así, la temperatura puede variar prácticamente desde -50°C a 300°C, preferentemente desde 10°C a 100°C, y la presión puede
20 variar desde la atmosférica hasta 340 atmósferas, y preferentemente desde la atmosférica hasta 13,7 atmósferas. Cuando sea necesario o ventajoso puede emplearse hidrógeno.

Si el procedimiento de este invento se efectúa con un catalizador líquido o un catalizador pastoso, el material de carga del proceso puede hacerse burbujear a través
25 de un depósito del material catalítico, o mezclarse con el material catalítico y hacerse pasar en forma líquida o de



228203

corriente pastosa simultáneamente a través de la zona de
reacción, seguido de una separación del catalizador del
producto. Cuando se utiliza en forma sólida, el cataliza-
dor puede emplearse en un lecho fijo a través del cual se
5 hace pasar el material de carga bien mediante un flujo as-
cendente, descendente, radial o transversal. Otro sistema
de efectuar las reacciones de isomerización del presente
invento consiste en emplear un lecho fijo fluidificado del
catalizador; en él, el material de carga se hace pasar
10 hacia arriba a través de un lecho del material catalítico,
a una velocidad suficiente para mantener las partículas in-
dividuales de catalizador en un estado de sedimentación im-
pedida, pero no siendo, sin embargo, la velocidad de paso
del material de carga a través del lecho, lo suficiente-
15 mente grande como para poner en suspensión el material ca-
talítico en la corriente de hidrocarburo, apartándolo así
de la zona de reacción. El procedimiento puede efectuarse
también mediante un proceso de transporte fluidificado en
dos zonas, si se emplea un catalizador en forma de partí-
20 culas sólidas. Por lo tanto, cuando se desea regenerar el
catalizador o reactivarlo por otros medios, el material ca-
talítico puede ponerse en suspensión en una corriente ga-
seosa y conducirlo a una segunda zona, en la cual se pone
en contacto con un material reactivante, como hidrógeno
25 gaseoso, fluoruro de hidrógeno, trifluoruro de boro o ni-
trógeno, después de lo cual el material catalítico reactivado se devuelve a la zona de reacción en la que puede



228203

efectuar nuevas reacciones. Otro sistema adecuado de dos zonas puede ser el empleo de un lecho móvil, en el cual un lecho compacto de material catalítico desciende lentamente a través de la zona de reacción y se descarga de la porción inferior de la misma pasando a una zona de reactividad, de la cual se conduce al extremo superior del lecho fijo en la zona de reacción, para descender de nuevo a través de esta zona efectuando en su camino nuevas reacciones. Cuando se utiliza en forma sólida, el material catalítico puede emplearse como partículas sólidas de catalizador, o puede utilizarse contenido en un material de soporte adecuado y en el caso de zonas de contacto fluidas o de lecho móvil, es preferible que el material catalítico se halle sostenido de tal manera que tenga la resistencia y firmeza adicional al desgaste que le comunica el material de soporte. Cuando se utiliza en forma líquida, el catalizador puede también hacerse pasar, en contacto simultáneo en corrientes del mismo sentido o en contracorriente con el material de carga, sobre un lecho de material de relleno sólido contenido en una zona de reacción.

En general, será necesario añadir fluoruro de hidrógeno a la zona de reacción, bien en forma continua durante el curso del proceso de isomerización, o de vez en cuando durante el desarrollo del proceso, y en algunos casos puede ser necesario o conveniente añadir BF_3 a la zona de contacto. El fluoruro de hidrógeno puede añadirse a la zona de contacto como una corriente separada o puede mezclarse con una o más de las corrientes de carga, como por ejemplo la corrien-



228203

te de carga de hidrocarburo que pasa a la zona de reac-
ción, o una corriente de hidrógeno que se suministre a
la zona de reacción. Este último método puede efectuarse
haciendo burbujear el gas a través de fluoruro de hidró-
5 geno, manteniéndolo a una temperatura que le comunique sufi-
ciente presión de vapor, de tal manera que se haga pasar
a la fase de vapor la cantidad adecuada. Análogamente pue-
de añadirse BF_3 a la zona de reacción, bien junto con el
compuesto orgánico a isomerizar o mezclado con hidrógeno
10 gaseoso, o independientemente de ambos por medio de un pun-
to de introducción a la zona de reacción independiente.
También pueden añadirse fluoruro de hidrógeno y trifluoruro
de boro directamente al catalizador en una zona separada,
a la que se ha designado anteriormente como zona de reac-
15 tivación, y hacerlos pasar a continuación en la zona de
reacción como parte de la corriente catalítica.

Independientemente de la operación empleada en
particular, los productos se fraccionan o se separan de
otra manera, para obtener el producto deseado y para sepa-
20 rar el material inalterado que puede reciclarse. Análoga-
mente, el fluoruro de hidrógeno del producto de salida es
asimismo separado y preferentemente se vuelve a introdu-
cir en el ciclo. Cuando en el producto de salida está pre-
sente el trifluoruro de boro, puede separarse y/o bien re-
25 ciclarse a la zona de reacción, o bien volverlo a utili-
zar en la preparación de nueva cantidad de complejo.

En lo que sigue, se hará una breve descripción



228203*

de un método de llevar a cabo la operación que utiliza un lecho fijo del material catalítico.

La alimentación inicial que comprende, o bien un hidrocarburo parafínico isomerizable único, o una mezcla
5 de hidrocarburos parafínicos isomerizables, se introduce a través de un conducto de entrada, que contiene una válvula de control y una bomba, en la parte superior de un reactor que contiene un lecho de partículas finamente divididas de catalizador, de forma regular, como por ejemplo, gránulos,
10 píldoras, esferas u otras formas, obtenidas por extrusión o por un método de formación de píldoras. El lecho de catalizador está sostenido sobre una membrana perforada en la parte inferior del reactor. El agente catalítico, según se indicó anteriormente es un material de varios componentes
15 y en la presente descripción comprende, fluoruro de hidrógeno y un agregado sólido de un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso con carbón activo.

Las condiciones de operación mantenidas en el reactor son, una temperatura de 100°C, una presión algo superior
20 a la atmosférica y una velocidad espacial del líquido por hora de, aproximadamente 1,5. En la zona de reacción se introduce hidrógeno junto con el hidrocarburo de alimentación. La alimentación de hidrocarburo e hidrógeno se hace pasar hacia abajo a través del lecho de catalizador en el reactor en el que tiene lugar la reacción de isomerización.
25

Los productos de reacción que están formados por hidrocarburos isomerizados, hidrocarburos sin convertir e hidrógeno se separan de la parte inferior del reactor, llevándolos por un conducto de transmisión, que contiene una
30 válvula, a un separador o primer fraccionador, en el que se



228203

separa el hidrógeno de los constituyentes de punto de ebullición más elevado; el hidrógeno así separado se devuelve al ciclo por la entrada del reactor. En muchos casos, se ha encontrado que en vez del primer fraccionador, puede emplearse un simple separador si el líquido de salida se enfría para condensar los hidrocarburos normalmente líquidos. En tal caso, el hidrógeno se separa en forma gaseosa de los hidrocarburos líquidos y puede volverse al ciclo según se describió anteriormente. El material libre de hidrógeno se separa del fondo del primer fraccionador o del separador, respectivamente, y se suministra a un punto intermedio de un fraccionador del producto, en donde el producto desecado se separa, como vapor fraccionado, del material sin alterar, y se obtiene de la porción de cabeza del fraccionador de producto. El material no convertido se separa de la parte inferior del fraccionador del producto y se devuelve al ciclo por el conducto de entrada desde el cual pasa al reactor. Con objeto de evitar la acumulación de productos de degradación en el sistema, éste va provisto de un tubo de descarga en el fondo del fraccionador del producto, de tal manera que pueda separarse del sistema una proporción pequeña del producto de cola, que pasa a una instalación de fraccionado suplementaria en la que el producto sin convertir puede separarse para devolverlo al reactor.

Los ejemplos siguientes se describen para aclarar más la utilidad y validez del presente invento.



27

228203

EJEMPLO 1

Se preparó un complejo por el método general, colocando 28 gramos de polvo de hierro y 88 gramos de fluoruro de hidrógeno anhidro en un autoclave de acero forrado de cobre. El autoclave se calentó a unos 100°C y se hizo girar durante una media hora, después de lo cual se dejó enfriar y se liberó el hidrógeno, observándose una molécula de hidrógeno por cada átomo de hierro cargado. A continuación, se introdujeron a presión 61 g de trifluoruro de boro y a continuación se hizo girar el autoclave durante 20 horas a 23°C. Se obtuvieron 82 g de complejo en forma de sólido blanco. El análisis del complejo es como sigue: calculado para $\text{FeF}_2 \cdot \text{BF}_3$: 34,6% de hierro, 58,7% de fluor y 7,6% de boro. El complejo analizado dió: 34,5% de hierro, 45,9% de fluor y 7,6% de boro. Se observará que existe alguna discrepancia en la determinación de fluor, pero esto es debido a las dificultades del análisis de fluor en presencia de boro.

Una mezcla de fluoruro de hidrógeno y el complejo preparado de la forma anterior, se utilizó para la isomerización de butano normal. La carga comprendió 95 g de butano normal y el catalizador estaba formado por 50 g de fluoruro de hidrógeno y 15 g del complejo. La operación se realizó en un sistema anhidro y libre de oxígeno, utilizando un autoclave rotatorio herméticamente cerrado y una temperatura de 100°C.

Después de un contacto de 17 horas, los productos del autoclave se hicieron pasar, por medio de la presión del autoclave, a un recipiente de cobre que contenía agua y hielo. Los gases no condensables se hicieron pasar a través de



228203

un tren de (1) cal seca para neutralizar cualquier porción de fluoruro de hidrógeno en el gas, (2) dos transpas de hielo seco (-70°C) y (3) a través de un medidor del ensayo de humedad, u otro dispositivo de medida. El producto contenía 44 g de isobutano, que es un rendimiento de más del 46% en peso, basado sobre el butano normal introducido.

EJEMPLO II

Este ejemplo aclara el empleo de la composición catalizadora para la isomerización de pentano normal. El catalizador comprendía 56 g de fluoruro de hidrógeno y 20 g de l complejo preparado en la forma descrita en el ejemplo I. 127 g de pentano normal se cargaron en un autoclave rotatorio cerrado y la reacción se efectuó a 50°C . Después de 72 horas de contacto, la reacción se interrumpió y el producto se separó y analizó. El producto se destiló fraccionadamente en diversas fracciones recogiendo la fracción de isopentano. Se obtuvo una cantidad considerable de isopentano.

EJEMPLO III

Se preparó un complejo de fluoruro de níquel-trifluoruro de boro como sigue. en un autoclave de acero revestido de cobre se colocaron 29,3 gramos de polvo de níquel y 96 g de fluoruro de hidrógeno anhidro. El autoclave se calentó a unos 100°C y se hizo girar durante unas 8 horas, después de lo cual se dejó enfriar y el hidrógeno se liberó. Después se introdujeron a presión 55 g de BF_3 , después de lo cual la bomba se hizo girar aproximadamente durante 22 horas a unos 25°C . El complejo se obtuvo en forma de polvo gris.



228203

49,7 g del complejo preparado de la manera anterior y 42 g de HF se utilizaron para la isomerización de heptano normal. En un autoclave rotatorio cerrado se cargaron 100g de heptano normal y la reacción se efectuó a 25°C. Después de 15 horas de contacto la reacción se interrumpe y el isoheptano se separa del producto por destilación fraccionada.

EJEMPLO IV

Se preparó un complejo de fluoruro de cromo-trifluoruro de boro de la manera siguiente: en un autoclave de acero recubierto de cobre se colocaron 26 g de polvo de cromo y 55 g de fluoruro de hidrógeno anhidro. El autoclave se calentó a unos 100°C y se hizo girar durante 4 horas. El autoclave se enfrió, a continuación se liberó el hidrógeno y se introdujeron a presión 40 g de trifluoruro de boro, haciendo girar el autoclave durante una hora a 100°C. El autoclave se enfrió después y se obtuvo como producto un polvo verde pálido suelto.

15 g del producto y 60 g de fluoruro de hidrógeno anhidro se colocaron en un sistema anhidro y libre de oxígeno, utilizando un autoclave rotatorio hermeticamente cerrado. Esta mezcla se ensayó como isomerizante, cargándola con 103 g de butano normal. Después de 16 horas de contacto a 100°C la bomba se enfrió y el producto se destiló fraccionalmente para recuperar el isobutano. Se obtuvieron 35 g de isobutano, lo que supone un rendimiento del 34% en peso, sobre la base del butano normal introducido.



228203

EJEMPLO V

Un complejo de fluoruro de cobalto-trifluoruro de boro, se preparó como sigue: en un autoclave de acero recubier-
to de cobre se colocaron 40,5 g de polvo de cobalto y 91 g
5 de fluoruro de hidrógeno anhidro y se calentaron durante una
hora a 100°C. Después de enfriar a 25°C, se alivió la pres-
sión en la bomba y se introdujeron entonces 39 g de BF₃. La
bomba se hizo girar durante unas dos horas a 23°C. Como pro-
ducto se obtuvo un sólido azulado.

10 En un autoclave rotatorio cerrado se colocaron 15 g
del producto así preparado y 63 g de fluoruro de hidrógeno
anhidro y se introdujeron en el sistema 100 g de metilciclo-
pentano. El autoclave se cerró y se calentó a 50°C. Después
de 5 horas de contacto, la reacción se interrumpió y el ciclo-
15 hexano del producto se separó por destilación fraccionada.

EJEMPLO VI

Un complejo que comprende fluoruro de manganeso -tri-
fluoruro de boro se preparó por el mismo método general descri-
to en el ejemplo 1. En este ejemplo, se introdujeron en un au-
20 toclave rotatorio 32 g de polvo de manganeso y 63 g de fluoru-
ro de hidrógeno anhidro. El autoclave se calentó de 100°C a
120°C durante 6,5 horas, después de lo cual se dejó enfriar
y se liberó el hidrógeno. El gas obtenido fué aproximadamente
el teórico para la reacción: $Mn + 3HF = MnF_2 + \frac{3}{2}H_2$. Se intro-
25 dujeron a presión en el autoclave 69 g de trifluoruro de boro
y, a continuación, se hizo girar durante algunas horas a la
temperatura ambiente. Se obtuvieron 114 g de complejo en forma



de un polvo blanco. El rendimiento en esta operación fué mayor que el calculado para la formación de $\text{LnF}_2 \cdot \text{BF}_3$ y menor que para $\text{LnF}_2 \cdot 2\text{BF}_3$; el rendimiento era próximo al correspondiente a la fórmula $\text{LnF}_2 \cdot 3/2\text{BF}_3$.

5 El complejo preparado anteriormente de LnF_2 y BF_3 se utilizó junto con fluoruro de hidrógeno para la isomerización de n-butano. La carga comprendió 100 g de n-butano y el catalizador estaba formado por 47 gramos de fluoruro de hidrógeno y 15 g del complejo. Esta operación se realizó
10 en un sistema anhidro y sin oxígeno, utilizando un autoclave rotatorio herméticamente cerrado y una temperatura de 100°C durante 17 horas. El hidrocarburo producido en esta reacción se analizó por espectroscopia de masas y dió los siguientes resultados:

15

<u>PRODUCTO</u>	<u>MOLES POR GRAMO</u>
Propano	0,3
Isobutano	37,4
n-butano	61,6
$\text{C}_5 +$	0,7

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 27 de Abril de 1.955, bajo el número 504.372, se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



228203

.oCo. N O T A .oCo.

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

5

1ª.- Un procedimiento de isomerización de compuestos orgánicos, que comprende la realización de la reacción de isomerización de un compuesto orgánico isomerizable en presencia de fluoruro de hidrógeno prácticamente anhidro mezclado con un complejo formado de un halogenuro metálico y halogenuro de boro.

10

2ª.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que la reacción de isomerización se efectúa en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y un halogenuro metálico.

15

3ª.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que la reacción de isomerización se efectúa en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y un halogenuro metálico del grupo del hierro.

20

4ª.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 3, en el que se isomeriza un hidrocarburo saturado en presencia de fluoruro de hidrógeno mezclado con un complejo de trifluoruro de boro y un fluoruro metálico del grupo del hierro.



22823

5^a.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 4, en el que el fluoruro de un metal del grupo del hierro en el complejo es fluoruro ferroso.

5 6^a.- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 4, en el que una corriente de hidrocarburo saturado a isomerizar se somete a una temperatura prácticamente dentro del intervalo de -50° a 300°q. a una presión desde la atmosférica a 340 atmósferas y a una velocidad espacial desde 0,25 a 25 volúmenes de dicho hidrocarburo saturado, 10 medidos como líquido, por volumen de catalizador por hora, en contacto con un catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y un sólido compuesto de un soporte sustancialmente inerte con un complejo de trifluoruro de boro y fluoruro ferroso.

15 7^a.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que la reacción de isomerización se efectúa en presencia de una mezcla prácticamente líquida de una cantidad en peso mayor de fluoruro de hidrógeno y una cantidad menor en peso del complejo, estando el último presente en una proporción por lo menos de un 20 mol por 150 moles de fluoruro de hidrógeno.

25 8^a.- Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la reacción de isomerización se efectúa en presencia de una mezcla que contiene el complejo en una cantidad en peso mayor que el fluoruro de hidrógeno, mientras que el fluoruro de hidrógeno está presente en una proporción por lo menos de medio mol por mol de complejo.



228203

9ª.- Un procedimiento de isomerización de compues-
tos orgánicos.

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

5 Esta Memoria consta de veintitres Hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUL. 1956

P.A.
Alberto de Lizasoain
[Handwritten Signature]