

2.- 19278

case 880

255506

255506



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTES DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 60 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE UN HIDROCARBURO ISOMERIZABLE "

Este invento se refiere a la isomerización de hidrocarburos isomerizables por un procedimiento combinado en el cual puede utilizarse una cámara de alta presión o catalítica para efectuar la isomerización esencial. Más particularmente, este invento se refiere a un procedimiento combinado en el cual un hidrocarburo isomerizable que contiene pequeñas cantidades de impurezas se somete primeramente para ser libre de dichas impurezas, seguido de isomerizarlo en presencia de una composición catalítica especial para producir el hidrocarburo isomerizado.

255506



Los procedimientos de isomerización son de particular
interés en relación con la producción de carburantes altamente
antidetonantes. Se ha empleado la isomerización para produ-
cir isoparafinas que a continuación se hacen reaccionar con
olefinas para formar una fracción de carburante para motores
de alto número de octano, corrientemente denominada alquilato.
Además de la producción de una de los reactivos para su alqui-
lación, la isomerización se ha utilizado también para aumentar
la calidad antidetonante de hidrocarburos saturados, tal como
parafinas y naftanos que se encuentran en fracciones seleccio-
nadas de gasolinas y naftas. Un ejemplo del último tipo de ope-
ración es un procedimiento en el cual las fracciones de penta-
no y/o hexano se isomerizan para producir isopentanos y/o hexa-
nos isómeros, respectivamente, que a continuación pueden ser
empleados como materiales de mezcla para carburantes de automó-
viles y de aviación.

En la mayoría de los procedimientos de isomerización men-
cionados arriba, se emplean agentes catalíticos para efectuar
la reordenación deseada. Ordinariamente, estos agentes catalí-
ticos consisten en haluros metálicos de Friedel-Crafts, tal
como cloruro de aluminio y bromuro de aluminio, que se acti-
van por la adición del correspondiente haluro de hidrogeno. Es-
tos agentes catalíticos son muy activos y efectúan una alta
conversión por cada paso de compuestos tales como n-butano.
Sin embargo, la actividad de estos catalizadores es tan alta
que los catalizadores aceleran reacciones de descomposición
junto con las reacciones de isomerización, con el resultado
de que se reduce el rendimiento final de producto isomerizado.
Es particularmente cierto a medida que el peso molecular
del compuesto isomerizable aumenta a lo largo de una serie no-

255506



nológica, tal como al pasar de n-butano, a través de n-pentano y n-hexano, a n-heptano. Esta degradación aumenta también considerablemente el consumo de catalizador por reacción de los materiales fragmentarios con el agente catalítico para formar material fangoso. A pesar de lo que puede haber sido dicho previamente, estas descomposiciones y/o reacciones de degradación no pueden ser reducidas simplemente por disminución de la energía en la zona de reacción, por ejemplo, reduciendo la temperatura o aumentando el gasto horario del líquido. A temperaturas y gastos a los que se obtienen reacciones de isomerización satisfactorias, estas reacciones indeseable son importantes. Con vistas a disminuir los inconvenientes de estos agentes catalíticos, se han dirigido perfeccionamientos recientes al uso de mejores catalizadores de isomerización que pueden ser empleados más eficazmente. Mas particularmente, estos catalizadores comprenden mezclas calcinadas de un haluro metálico de Friedel-Crafts y una mezcla de un óxido refractario que contiene un componente de hidrogenación. Un catalizador eficaz de este tipo general es un catalizador que comprende una mezcla calcinada de un haluro metálico de Friedel-Crafts y una mezcla de un óxido metálico refractario tal como alúmina que contenga un metal del grupo del platino, preferentemente platino. Un catalizador de este tipo general es igualmente convenientemente es uno que se prepara vaporizando un haluro metálico de Friedel-Crafts sobre una mezcla de un óxido refractario que contenga un componente de hidrogenación, y calentando la mezcla así formada a una temperatura por encima de unos 500°C durante un tiempo suficiente para destruir de sí cualquier haluro metálico de Friedel-Crafts no reaccionado. Aquí es de nuevo la alúmina el mejor óxido refractario y el platino el mejor componente de

255506



hidrogenación. El uso de tal catalizador da como resultado altas conversiones de compuestos isomerizables a los isómeros deseados de ellos en ausencia de activadores del catalizador, tal como naturales de hidrogeno, que previamente se han considerado necesarios junto con un natural metálico del tipo de Friedel-Crafts. Desgraciadamente, estos catalizadores recientemente desarrollados se ha encontrado que son susceptibles de una seria desactivación debida a pequeñas cantidades de impurezas presentes naturalmente en los materiales de alimentación de los hidrocarburos isomerizables comúnmente disponibles. El presente invento proporciona un método con el uso del cual se alarga grandemente la vida de tales agentes catalíticos nuevos.

Así, el presente invento está dirigido a superar los de otro modo serios inconvenientes en un procedimiento en que un hidrocarburo isomerizables se somete a isomerización a temperatura y presión elevadas y en presencia de hidrogeno y un catalizador preparado por pasos que comprenden vaporizar un natural metálico de Friedel-Crafts sobre un soporte de óxido refractario que contiene un componente de hidrogenación y calentar el compuesto a una temperatura por encima de unos 500° C durante un tiempo suficiente para el inactivado del natural metálico de Friedel-Crafts no reaccionado, y según este invento un material de alimentación que contiene como hidrocarburo isomerizable y por lo menos una de las impurezas oxígeno, azufre y hidrogeno en suficiente cantidad para desactivar al menos parcialmente dicha catalizador se somete a un pretratamiento que reduce el contenido de dichas impurezas hasta una cantidad prácticamente no desactivante, y el material de alimentación purificado se somete después a la isomerización.

El presente invento se especializa en lo siguiente:

255506



a la isomerización de hidrocarburos saturados isomerizables, in-
cluyendo para fines acíclicos y naftenos cíclicos, y es particu-
larmente adecuado para la isomerización de parafinas de cadena
recta y de cadena poco ramificada que contienen 4 o más átomos
de carbono por molécula, incluyendo n-butano, n-pentano, n-hexa-
no, n-heptano y n-octano; o cicloparafinas, ordinariamente con-
teniendo por los menos 6 átomos de carbono en el anillo, tal
como alquilciclopentanos y ciclohexanos, incluyendo metilciclo-
pentano, dimetilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y
dimetilciclohexanos. El invento es también aplicable a la conver-
sión de mezclas de parafinas y/o naftenos, tal como los obtenidos
por fraccionamiento y destilación selectivos de gasolinas de ob-
tención directa o de gasolinas y naftas naturales. Tales mezclas
de parafinas y/o naftenos comprenden las llamadas fracciones de pen-
tano, fracciones de n-hexano y mezclas de ellas. El procedimiento
puede usarse también para la isomerización de hidrocarburos alca-
nil-aromáticos, por ejemplo, la isomerización de etilbenceno a dimet-
tilbenceno o xileno y la isomerización de propilbenceno a metil-
tilbenceno o trietilbenceno. Pueden ser necesarias modificaciones
adecuadas de las condiciones de operación cuando se utiliza el
procedimiento para otros fines distintos de la isomerización de
hidrocarburos saturados.

Los materiales de alimentación de hidrocarburos saturados
para isomerización, tal como n-butano, n-pentano, n-hexano y
otros mencionados arriba se obtienen generalmente como fraccio-
nes seleccionadas de varias fuentes de petróleo existentes en la
naturaleza. Por ejemplo, pueden ser separados como componentes
individuales o como fracciones de cierto intervalo de ebullición
por fraccionamientos y destilación selectivos de gasolinas de
obtención directa o de gasolinas y naftas naturales. Es bien sa-

255506



vido que tales fuentes de petróleo contienen pequeñas cantidades variables de impurezas que comprenden compuestos de oxígeno, hidrógeno y azufre. Mientras que la presencia de algunos de estos compuestos ha sido notada con anterioridad, no se ha hecho ningún in-

5 tento particular para eliminar tales compuestos de estas fracciones de hidrocarburos antes de su uso en procedimientos de isomerización. Por ejemplo, se ha demostrado que el cloruro de aluminio sobre un soporte de cauzita, junto con cloruro de hidrógeno, es un eficaz catalizador de isomerización para tales fuentes. Sin

10 embargo, el consumo de cloruro de aluminio en procedimientos que utilizan tal catalizador ha sido extremadamente alto, por ejemplo, en las proximidades de 1,2 kilogramos de cloruro de aluminio, por metro cúbico de producto. Esto ha sido debido principalmente a

15 la formación de grandes cantidades de materiales fangosos que se forman. Como la formación de estas grandes cantidades de materiales fangosos es inherente al uso de tal catalizador, han pasado inadvertidas cantidades pequeñas de impurezas en los materiales de alimentación de tales procedimientos. Por ejemplo, es bien sa-

20 bido que el agua reacciona con el cloruro de aluminio anhidro y que en estos materiales de alimentación están normalmente presentes cantidades pequeñas, pero no insignificantes, de agua y de otros compuestos de oxígeno. La reacción de este agua con el cloruro de aluminio anhidro destruye el cloruro de aluminio como catalizador. Sin embargo, las cantidades de material fangoso forma-

25 do en tales procedimientos son tan grandes en comparación con la cantidad de cloruro de aluminio perdida debido al agua que el último efecto ha pasado prácticamente inadvertido. Aunque el desarrollo del nuevo tipo de catalizador de isomerización, a saber el preparado vaporizando un haluro metálico de Friedel-Crafts en un soporte de sílice refractario y calentando para eliminar el

255506



naluzo mecánico no reaccionado (como se describió más arriba), ha reducido grandemente la formación de materiales tangosos, el nuevo catalizador no ha logrado todavía la larga vida útil que es esencial a un catalizador realmente eficaz.

Varios compuestos de oxígeno, nitrógeno y azufre actúan como veniales desactiva ones del catalizador y por eso deben reducirse a una cantidad no desactivante antes de poner en contacto los hidrocarburos isomerizables con estos agentes catalíticos recientemente desactivados. Los compuestos de oxígeno que son perjudiciales para una vida y una actividad largas del catalizador comprenden el agua, alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcoholes propílicos, alcoholes butílicos y alcoholes amílicos; éteres tales como éter dimetílico, éter metil-etílico y éter dietílico; aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y butiraldehído; cetonas, tales como acetona, metil-etil-cetona y dietil-cetona; ácidos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácidos butíricos y ésteres metílicos y otros ésteres de ellos; compuestos cíclicos tales como furano, dihidrofurano, tetrahidrofurano, piperano y dihidropiperano, tetrahidropiperano, fenol y otros compuestos en los que el oxígeno pueda estar como parte del sistema del anillo cíclico o de una cadena lateral. Una característica importante del presente invento es que la cantidad de oxígeno del número de activación, expresada en términos de la cantidad equivalente de agua, está reducida a no más de 5 partes por millón.

Los compuestos de azufre que son perjudiciales comprenden sulfuro de hidrógeno, mercaptanos tales como etil-mercaptano, n-propil-mercaptano, butil-mercaptano y amil-mercaptanos; disulfuros tales como dimetil-disulfuro, metil-etil-disulfuro y dietil-disulfuro; disulfuros tales como dimetil-disulfuro, metil-etil-



255506

disulfuro y dietil-disulfuro; tialdehídos y tioacetenas, tioácidos y ésteres de ellos y compuestos cíclicos de compuestos tiofano, tiazolotiofano, tetrahidrothiofano, tiopirano, dihidro-tiopirano, tetrahidrotiopirano y tiofeno. Igualmente, la cantidad de azufre en el material de alimentación se reduce en el presente procedimiento a no más de las partes por millón, calculado como azufre elemental.

Los compuestos de nitrógeno que son perjudiciales comprenden amoniaco, aminas tales como metil-amina, etil-amina, propilaminas, butil-aminas, alil-aminas, amesil-amina, dietil-amina y trietil-amina; amidas, tales como formamida y acetamida; y compuestos cíclicos tales como pirrol, dihidropirrol, tetrahidropirrol y piridina. El contenido de nitrógeno en el material de alimentación, de acuerdo con el invento, se reduce preferentemente a no más de las partes por millón, calculado como nitrógeno elemental.

Como los diversos compuestos de oxígeno, nitrógeno y azufre están presentes en los materiales de alimentación hidrocarbonados para el procedimiento de este invento en cantidades tan pequeñas, su naturaleza exacta no se ha determinado. No obstante, su efecto sobre los catalizadores de isomerización antes citados es muy pronunciado y, como se expuso más arriba, es necesario reducir dichas impurezas hasta una cantidad no desactivante y de preferencia hasta las cantidades mínimas indicadas antes del contacto del catalizador con los materiales de alimentación que contienen estas impurezas. Con el uso de la combinación de pasos de este invento, resulta un perfeccionamiento de isomerización muy perfeccionado, continuo y económico. De los compuestos oxigenados normalmente presentes en los materiales de alimentación hidrocarbonados, el agua es la más perjudicial.

255506



mucho. Lo primero, en tratamiento de secado puede ser suficiente
para reducir el origen a una cantidad no despreciable. Este
secado puede ser realizado, por ejemplo, por secado por desti-
lación. El secado puede ser realizado también tratando el mate-
5 rial de alimentación en un agente de desecación adecuado, siendo
este agente de desecación o bien un líquido o bien un sólido.
O, si se desea, la mayor parte de agua que ha de ser eliminada,
puede ser eliminada por destilación y el resto por medio de
un agente de desecación. Entre los agentes líquidos de deseca-
10 ción adecuados se incluyen soluciones de cloruro cálcico, glic-
cerina, glicoles, tal como dietilén-glicol y trietilén-glicol,
con adición de etanol-amina para eliminación del sulfuro de
hidrógeno o sin ella, soluciones de cloruro de litio, ácido
fosfórico líquido con peróxido de fósforo libre o sin él, ni-
15 dróxido sódico, hidróxido potásico o ácido sulfúrico concentra-
do. Entre los agentes de desecación insolubles o sólidos se in-
cluyen materiales tan diversos como alúmina activada, bauxita,
sulfato cálcico o Drierita, sodio metálico, potasio metálico,
óxido cálcico, óxido de magnesio, hidruro de calcio, óxido bá-
20 rico, gel de sílice o ácido fosfórico enbebido en un soporte
adecuado tal como un adsorbente silíceo. Estos agentes de de-
secación se utilizarán en una zona de tratamiento y estará
allí dispuestos como líquidos o como sólidos, según el caso.
La zona de desecación puede comprender también una o más zo-
25 nas individuales de modo que una zona de desecación pueda es-
tar en el proceso de regeneración mientras que otra o más de
las otras estén en uso. La zona de desecación o zona de tra-
tamiento se mantiene en condiciones apropiadas de temperatura
y presión de modo que tenga lugar una desecación adecuada del
30 material de alimentación. Tales temperaturas y presiones osci-

255506



larán desde unos 0.5 hasta unos 0.05 y la presión oscilará desde aproximadamente la atmosférica hasta unas 70 atmósferas o más. El material de alimentación se pasa a través de dicha zona con un gasto tal que se obtenga un contacto adecuado, variando los gastos apropiados desde aproximadamente 0.1 hasta unos 1000 o más volúmenes de material de alimentación por volumen de agente de desecación por hora. Las condiciones exactas utilizadas, son, desde luego, dependientes del agente particular de desecación seleccionado. Los agentes de desecación indicados más arriba no son necesariamente iguales en eficacia.

Quando el oxígeno es la única impureza presente en una cantidad desactivante del catalizador, uno o más de los tratamientos de secado antes dichos puede ser un pretratamiento suficiente. Quando también están presentes nitrógeno y/o azufre en concentraciones perjudiciales, se utilizarán otros pasos para su eliminación, y los pasos de eliminación de nitrógeno y/o azufre se realizarán preferentemente antes del paso de desecación. Estos otros pasos que pueden ser utilizados antes del secado comprenden tratamiento con plasma de sodio, tratamiento con hipoclorito, tratamiento con reactivos alcalinos tal como soluciones acuosas o alcohólicas de hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, cal, con o sin utilización de agentes que favorecen la solubilidad. Estos procedimientos se realizan normalmente en fase líquida. Sin embargo, un procedimiento conveniente y que puede ser realizado tanto en fase líquida como en fase vapor, consiste en poner en contacto el material de alimentación con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. Catalizadores de hidrogenación adecuados se seleccionan de entre los metales, comprendiendo óxidos y sulfuros de metales de grupo VI (a) y del grupo VIII de la tabla

255506



Leucófica. Los patentes comprenden: cromo, molibdeno, volframo, niobio, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Ejemplos de sulfuros adscuñados de estos metales comprenden sulfuro de molibdeno, sulfuro de volframo, sulfuro de níquel, sulfuro de cobalto, sulfuro de platino y metales de ellos, tales como sulfuro de cobalto y sulfuro de volframo, sulfuro de cobalto y sulfuro de molibdeno, sulfuro de níquel y sulfuro de volframo, etc.

Tambien mezclas de ácidos, tales como por ejemplo, molibdato de cobalto, o una mezcla de ácido de níquel y óxido de molibdeno, pueden ser utilizados. Estos metales, sulfuros metálicos, óxidos metálicos y mezclas de ellos se mezclan preferentemente con un material soporte, tal como óxidos inorgánicos, incluyendo sílice, alúmina magnesia, óxido de circonio y mezclas de ellos, tales como sílice-alúmina, sílice-magnesia y sílice-alúmina-magnesia y cualquiera de los anteriores activados con sustancias que actúan como ácidos, sales como halógenos o fosfatos.

El componente de hidrogenación puede mezclarse tambien con sustancias naturales, tales como bauxita, tierra de batoneros, kieselguar, arcillas o montmorillonita, que pueden haber sido activadas o no por tratamiento especial con ácidos, vapor, etc. La zona de crecimiento que contiene el catalizador de hidrogenación puede hacerse funcionar a temperaturas desde unos 40° C hasta unos 420° C y a presiones desde alrededor de una hasta unas 100 atmosferas o más. Las condiciones de funcionamiento de la zona de hidrogenación se eligen para lograr la deseada discriminación en el contenido de impurezas y las condiciones parciales de utilización dependerán principalmente de las características de las impurezas, de los tipos de moléculas en que

255506



se presentan las impurezas y de la pureza del agente de hidrogenación utilizado en dicha zona. Además, estos compuestos isomerizables contienen con frecuencia pequeñas cantidades de hidrocarburos olefínicos y/o aromáticos como impurezas. Estas impurezas son, desde luego, prácticamente reducidas al mínimo o eliminadas por el tratamiento de hidrogenación.

Quando se emplea un pretratamiento de hidrogenación para reducir el contenido de nitrógeno y/o azufre en el material de alimentación, (convirtiéndose estas impurezas en gran parte en amoníaco y sulfuro de hidrógeno, que se separan fácilmente como gases), prácticamente todo el oxígeno presente en cualquier forma distinta del agua se convierte en agua. Esta agua e igualmente el agua adquirida por el material de alimentación de isomerización en cualquier otro pretratamiento se elimina hasta la cantidad deseada en la realización más conveniente del presente invento aplicando el secado como el tratamiento final de purificación al material de alimentación para isomerización antes de su contacto con el catalizador de isomerización.

Aunque los catalizadores de isomerización para uso en el procedimiento de este invento se preparan a partir de haluros metálicos de Friedel-Crafts, no contienen haluros metálicos de Friedel-Crafts libres. En la preparación de estos catalizadores, el óxido metálico que contiene un componente de hidrogenación, después de vaporización en él de un haluro metálico de Friedel-Crafts y de calentamiento de la mezcla así formada aumentará de peso desde alrededor del 10% hasta alrededor del 25% basado en el peso original del óxido metálico conteniendo un componente de hidrogenación. Aunque el aumento exacto de peso del óxido refractario que contiene un componente de hidrogenación no parece ser crítico, se ha encontrado que se obtienen catalizadores altamente

255506



activos cuando el óxido refractario así tratado ha sido aumentado
en peso desde alrededor del 5% hasta alrededor del 50%. Durante
la preparación y calentamiento subsiguiente, el naturo de Friedel-
Crafts parece que reacciona con el óxido metálico que contiene
un componente de hidrogenación. El tratamiento de calentamiento
subsiguiente se realiza entonces a una temperatura superior a
la requerida para la vaporización de cualquier naturo metálico
de Friedel-Crafts libre en las condiciones utilizadas.

En el primer paso de la preparación de catalizadores para
uso en el procedimiento del presente invento, se vaporiza un na-
turo metálico de Friedel-Crafts sobre un óxido refractario que
contiene un componente de hidrogenación. La cantidad de naturo
metálico de Friedel-Crafts utilizado variará desde alrededor del
5% hasta alrededor del 50% referido al peso del óxido refractario
que contienen un componente de hidrogenación, dependiendo de la
manera de preparación. Por ejemplo, en una operación discontinua,
el naturo metálico usado debe ser aproximadamente el doble del
aumento de peso deseado en la mezcla final, mientras que en un
proceso continuo, la cantidad de naturo metálico puede ser sólo
ligeramente mayor que el aumento neto de peso deseado de la me-
zcla final. La cantidad, en cualquier caso, no es crítica y puede
ser variada para llegar al catalizador activo que resulta de él.
Pueden ser utilizados varios naturos metálicos de Friedel-Crafts,
incluyendo bromuro de aluminio, cloruro de aluminio, pentacloruro
de antimonio, bromuro de bario, cloruro de berilio, bromuro férrico,
cloruro férrico, tribromuro de galio, bromuro estánnico, clo-
ruro estánnico, tetrabromuro de titanio, pentacloruro de titanio,
bromuro de cinc, cloruro de cinc y cloruro de circonio. Los natu-
ros de aluminio son convenientes y el cloruro de aluminio es es-
pecialmente conveniente. Esto no es sólo a causa de la facilidad

255506



de operación al preparar los catalizadores altamente activos utilizados en el procedimiento de este invento, sino también porque los catalizadores así preparados tienen actividad inesperadamente alta.

5 Oxidos refractarios adecuados incluyen sustancias tales como sílice (un óxido refractario no metálico) y varios óxidos metálicos refractarios, tales como alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de zirconio, óxido de cromo, óxido de cina, silico-alúmina, sílice-magnesia, sílice-alumina-magnesia, óxido de cromo-
10 alúmina, alúmina-óxido, de boro, sílice-óxido de circonio y varios óxidos refractarios naturales de varios estados de pureza, tales como bauxita, caolín o arcilla bentonita (que pueden haber sido tratados por óxido o no), tierra de diatomáceas tal como Miesseguit, montmorillonita, y espinelas tales como espinelas de óxido de magnesio-alúmina o espinelas de óxido de cina. De los óxidos refractarios antes mencionados, la alúmina es el más conveniente y particularmente la gamma-alúmina de un alto grado de pureza preparada sintéticamente.

15 Los óxidos refractarios antes mencionados llevan mezclado con ellos un componente de hidrogenación antes de la vaporización en ellos de un metalo metálico de Friedel-Crafts. Entre los componentes de hidrogenación adecuados se incluyen metales del grupo VI (B) y grupo VIII de la Tabla periódica, comprendiendo cromo, molibdeno, níquel, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. De estos componentes de hidrogenación, los más convenientes son los metales del grupo del platino y especialmente el platino y el paladio.

20 La temperatura a la cual se vaporiza el metalo metálico de Friedel-Crafts en el óxido refractario que contiene un componente de hidrogenación puede variar con el metalo metálico utilizado.

255506



En la mayoría de los casos, la vaporización se lleva a cabo en el punto de ebullición o al punto de sublimación del haluro metálico de triel-traste particular o a temperaturas no muy por encima de estos puntos, por ejemplo, los haluros de aluminio por encima del punto de ebullición o del punto de sublimación.

En el caso de triel-traste, preferente sobre una atmósfera puramente sintéctica, llevará al componente de hidrogenación reaccionando con él, de una manera bien conocida. La cantidad de componente de hidrogenación reaccionando con el triel no es crítica. Así, aunque grandes cantidades de un metal del grupo del platino no causan efectos perjudiciales, es preferible utilizar de alrededor de 0,01 a alrededor de 0,1 en peso de platino o de otro metal del grupo del platino, referido a la atmósfera seca.

El cloruro de aluminio sublima a 1730°C y por ello una temperatura apropiada para vaporizar el cloruro de aluminio, que es el más preferible, sobre el soporte de alúmina, también preferible oscilará desde unos 1600°C hasta unos 1700°C. Puede realizarse la sublimación a presión, si se desea, y también en presencia de diluyentes tales como gases inertes, incluyendo hidrocarburos parafínicos, hidrógeno y nitrógeno, además de vaporizarse en la mezcla de alúmina-platino, el cloruro de aluminio reacciona también con ellos produciendo cloruro de hidrógeno. Sin embargo, es difícil de controlar la cantidad de cloruro de aluminio que reacciona. Por tanto, para garantizar que la mezcla resultante está exenta de cloruro de aluminio libre, la mezcla se calienta después a una temperatura por encima de unos 2000°C durante un tiempo suficiente para eliminar de ella el cloruro de aluminio no reaccionado. En general, y particularmente con cloruro de aluminio, temperaturas de unos 1600°C a unos 1700°C y tiempos desde alrededor de una hora hasta unos 48 horas son satisfactorios para la eliminación del

255506



haluro metálico de Friedel-Crafts lo reaccionado de la mezcla catalítica. Hay que tener cuidado de que no se destruyan grandes áreas de la superficie de los soportes por el tratamiento térmico. Por consiguiente, es decididamente inconveniente llevar a cabo tales tratamientos térmicos a temperaturas por encima de unos 700°C.

Este paso de calentamiento puede ser llevado a cabo también en presencia de diversos gases inertes diluyentes, tales como nitrógeno, hidrógeno e hidrocarburos parafínicos ligeros, que no tienen un efecto adverso sobre la actividad catalítica resultante. Aunque el uso de activadores del haluro de nítrógeno no es normalmente necesario con las mezclas catalíticas empleadas según el presente invento, es conveniente utilizar dichos activadores para obtener los mejores resultados. Se ha demostrado que compuestos tales como hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos nafténicos son en la técnica anterior supresores de la degradación en la isomerización de hidrocarburos saturados. Las reacciones secundarias, tales como la degradación, que tienen lugar en el presente procedimiento con los catalizadores arriba descritos están reducidas al mínimo y por ello no se ha encontrado que sea necesario el uso de dichos supresores de degradación. Sin embargo, si se desea, se pueden utilizar prácticamente de la misma manera que es bien conocida de la técnica anterior.

El paso de isomerización del procedimiento del presente invento se efectúa en una atmósfera de hidrógeno. Debe utilizarse suficiente hidrógeno para que la razón molar de hidrógeno a hidrocarburo en la alimentación de la zona de reacción esté en el intervalo de alrededor de 0,25:1 a alrededor de 10:1. Cuando se utilizan proporciones menores de hidrógeno, el catalizador se desactiva rápidamente y las reacciones de degradación se hacen predomi-

255506

17M



8 nantes, mientras que el uso de demasiado hidrógeno es perjudi-
cial puesto que la isomerización puede ser detenida completamen-
te por dicho medio. El hidrógeno puede ser proporcionado por
cualquier fuente conveniente y generalmente se reciclará en el
procedimiento de modo que el consumo de hidrógeno será despre-
ciable para todos los fines prácticos, excepto el hidrógeno con-
sumido cuando el pretratamiento para la eliminación de nitrógeno
y azufre comprende una reacción de hidrogenación. El hidrógeno
puede estar purificado o puede estar diluido con diversos mate-
10 riales inertes, tales como nitrógeno, metano, etano y/o propa-
no.

Las condiciones operatorias a emplear en la zona de isome-
rización dependerán del hidrocarburo particular que se va a iso-
merizar y generalmente comprenderán temperaturas que oscilen des-
15 de unos 100°C hasta unos 300°C, aunque se utilizaran preferente-
mente temperaturas del intervalo más limitado de desde 150°C nas-
ta unos 200°C. La presión utilizada oscilará desde unas 3,5 a
unas 100 atmosferas. Como se indicó más arriba, el procedimiento
del presente invento utilizando el catalizador arriba descrito
20 está particularmente adaptado al llamado procedimiento del tipo
de lecho fijo. En dicho procedimiento, el hidrocarburo a isome-
rizar después de su purificación como se indicó más arriba, se
pasa en una corriente, bien ascendente o bien descendente, sobre
el catalizador de isomerización junto con hidrógeno, usándose
25 el catalizador preferentemente en forma de partículas de forma
esférica o irregular desde alrededor de 1,6 hasta alrededor de
3,2 mm de diámetro. Los productos de reacción se separan luego
del hidrógeno, que puede ser reciclado, y se someten a fraccio-
namiento y separación del producto de reacción deseado. La ma-
30 teria prima recuperada se devuelve al circuito de isomerización,

255506



de modo que el rendimiento total del procedimiento es alto. En esta operación, los gases reactivos de líquidos, que se definen como el volumen del reactivo hidrocarburoado, medido como líquido, por hora por unidad de volumen de catalizador se mantendrán dentro del intervalo general de desde alrededor de 0,25 hasta alrededor de 1,5 y preferentemente dentro del intervalo de desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 5. Otro medio de efectuar las reacciones de isomerización del presente invento es utilizar un lecho fijo de catalizador fluidificado, en el cual el reactivo o reactivos se pasan en dirección ascendente a través de un lecho del catalizador de isomerización a una velocidad suficiente para mantener las partículas individuales de catalizador en un estado de sedimentación impedida. Sin embargo, la velocidad de paso del reactivo a través del lecho no es tan grande como para suspender el material catalítico en la corriente de compuesto isomerizable y arrastrarlo fuera del reactor. Como es fácil de ver, tamaños de partículas menores que los descritos arriba son adecuados para dicha operación modificada. Si se desea, puede utilizarse el catalizador en forma de las llamadas micropartículas y el procedimiento puede ser efectuado en un procedimiento de transporte fluido de dos zonas. En dicho procedimiento, cuando se desea regenerar el catalizador o reactivarlo por otros medios, puede suspenderse el catalizador en una corriente de gas y llevarse a una segunda zona donde se pone en contacto con materiales reactivos, tales como gas natural metálico adicional del tipo de Friedel-Crafts, después de lo cual el catalizador reactivado se devuelve a la zona de reacción, donde puede ser utilizado para realizar nuevas reacciones de isomerización. Otro sistema adecuado de las zonas puede ser el uso de un lecho móvil, en el

255506



que un lecho de material catalítico desciende lentamente a través de la zona de reacción, se descarga de la parte inferior de ella a una zona de reactivación, de la cual se transporta nuevamente a la parte superior del lecho de la zona de reacción para descender de nuevo a través de la zona de reacción efectuando nueva isomerización en su tránsito. Independientemente de la operación particular empleada, los productos pueden fraccionarse o separarse de otro modo para recuperar el producto deseado y para separar el material no transformado, que puede ser reciclado. El hidrógeno en el efluente se separa igualmente y, de preferencia, se recicla. Si hay que utilizar activadores del catalizador, tal como haluros de hidrógeno, se separan también y se reciclan de manera análoga.

Los siguientes ejemplos se introducen para ilustrar más la novedad y utilidad del presente invento. Estos ejemplos se realizaron de manera continua en aparato de escala de laboratorio. Los desecadores que se utilizan son tubos de acero inoxidable de 5,1 cm de diámetro y 61 cm de longitud, que están llenos de un agente desecante. Cuando se utiliza hidrógeno como agente de tratamiento, seguido de un agente de desecación, el catalizador de hidrogenación se coloca en un tubo de acero inoxidable de unos 25 cm de diámetro interior y unos 127 cm de longitud. El reactivo y el hidrógeno se pasan entonces a través de este reactor, un refrigerante y un separador a alta presión, del cual se deja escapar el hidrógeno del tratamiento. El líquido tratado con hidrógeno se pasa al agente de desecación y luego a la zona de reacción de isomerización. El reactor de la zona de reacción de isomerización es un tubo de acero inoxidable similar al descrito arriba. El hidrocárburo se añade a las zonas de cruda lecho y de isomerización con el uso de una bomba de carga a velocidades

255506



que se indicarán más adelante. La carga de hidrógeno es de una
 celda de hidrógeno y se seca antes de usarlo. Los productos
 de la reacción se condensan, se enfrían a temperatura ambiente,
 y se realiza una separación de fases en un recipiente a alta
 presión. Una parte del hidrógeno se recicla. El resto del pro-
 ducto líquido, se estabiliza para eliminar los microcarburos de
 baja temperatura de ebullición y los productos de reacción del
 intervalo de ebullición deseado se analizan por técnicas cromato-
 gráficas en fase vapor o de espectrografía infrarroja.

10 EXAMPLE 1

Este ejemplo ilustra la isomerización de n-hexano en pre-
 sencia de un catalizador de platino-cloruro de aluminio-alúmina.
 El catalizador se preparó por un método general en el cual se
 preparó primeramente una mezcla de platino-alúmina disolviendo
 15 perdigones de aluminio en ácido clorhídrico para formar un sol
 conteniendo alrededor de 10,5 de aluminio. Se añadió ácido fluo-
 rídrico al sol, de modo que la mezcla final contenía 0,20, de fluor
 referido al peso de la alúmina seca. La solución resultante se
 mezcló con hexaretilen-septacina en un mezclador continuo y se
 20 sejó a 100°C en un baño de aceite a unos 9000 para formar esfe-
 ras. Las esferas se colaron en aceite y luego en una solución
 acuosa de amoníaco. Las esferas lavadas se pusieron entonces a un
 desecador, se calentaron a unos 200°C y se calcinaron a unos 400°C.
 Las esferas de alúmina preparada sintéticamente se impregnaron
 25 con una solución acuosa diluida de ácido cloroplatínico. La
 cantidad de platino en esta solución se ajustó de modo que la
 mezcla final contenía 0,075 de platino en peso referido a la
 alúmina seca. La mezcla así impregnada se calentó en aire a una
 temperatura de unos 600°C. Se preparó una cantidad suficiente
 30 de esta mezcla de platino-alúmina, de modo que pudo usarse en

255506



la preparación de varias mezclas descriptas más adelante.

Setecientos cincuenta cc. (394 gramos) de la mezcla de platino-alúmina ariba descrita se redujeron con hidrógeno durante dos horas a 600°C y se enfriaron luego en un recipiente de vidrio en una autoclave giratoria junto con los granos de catalizador de aluminio anódico. La autoclave se cerró, se aplicó a ella presión de 2 atmosféricas de hidrógeno y se calentó y se hizo girar durante dos horas a 250°C. Después de enfriar, se abrió la autoclave y se recuperó de ella la mezcla final. Esta mezcla pesó 400 gramos, lo cual indicó que había ganado un peso equivalente a 10,7% de cloruro de aluminio adsorbido sobre ella. Estos 400 gramos de masa a temperatura de cloruro de aluminio se colocaron en un tubo de vidrio rodeado de un horno vertical y calentado a 427°C y se mantuvo a esta temperatura durante un tiempo de dos horas, durante el cual se pasa por él una corriente de nitrógeno. Después de enfriar, se encontró que el catalizador había perdido otros 81 gramos y por tanto el aumento neto de peso de la mezcla final fue equivalente a 10,2%.

Una muestra de 75 c.c. (41,5 gramos) de esta mezcla se utilizó para la isomerización de n-hexano a isómeros de él. El n-hexano dio en el análisis más de 20% de n-hexano y cantidades de 1,0-1,5% de metilciclohexano en peso. Después de la isomerización, el n-hexano se pasó preliminarmente a través de gel de sílice y luego a la zona de isomerización conteniendo el catalizador descrito más arriba. El gel de sílice se fijó como usualmente se hace fijo en los recipientes sellados, conteniendo cada uno unos 1000 cc de él. Toda el dispositivo con el catalizador se llevó a cabo a 200°C a una presión atmosférica ordinaria. De 75 cc por hora de la mezcla de n-hexano, el análisis precedente,

255506



a través de los dos recipientes de desecación con gas de sílice
dispuestos en serie. Los resultados obtenidos en la isomerización
de este catalizador de carga tratada con gas de sílice se presentan
en la tabla I. Las condiciones de isomerización comprenden una
presión de 51 atmósferas, un gaso líquido n-hexano a alrededor
de 1,0 una razón molar de hidrógeno a n-hexano de alrededor
de 6:1 y temperaturas variables. Los experimentos de gas de sílice
se realizaron quitando el gas de sílice usado, reemplazándolo
con gas de sílice nuevo al caso de 76 horas, 104 horas, 104 horas,
104 horas y después de 376 horas de tiempo total de operación.
Podrá notarse que la isomerización fue una operación muy estable
durante todo el periodo de operación. Cuando se pasó el aparato
al caso de 431 horas, el catalizador era prácticamente de la mis-
ma actividad que originalmente. El n-hexano empleado pasó de nú-
meros de octano de alrededor de 20 F-1 libre y alrededor de 15
F-1 + 3 cc a una cantidad de alrededor de 74 F-1 libre y de al-
rededor de 74 F-1 + 3 cc. De estos resultados es obvio que se
puede lograr una muy eficiente isomerización de n-hexano a isoheptano de
hexano. Esta isomerización se logra en ausencia de cantidades
importantes de reacciones secundarias, sin utilización de adi-
ción de cloruro de hidrógeno.

TABLA I

Periodo n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tiempo de operación, horas	11-16	21-26	31-36	41-46	51-56	61-66	71-76	81-86	91-93
Temperatura, °C (bloque)	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Velocidades									
Carga, cc por hora a 15,6°C	79.6	73.8	73.4	76.0	69.6	78.2	73.6	76.6	74.0
H ₂ , reciclado 1/h (a)	77.87	78.72	77.02	81.27	80.98	79.57	80.13	80.98	78.44
H ₂ nuevo, 1/h	13.03	9.91	9.63	9.91	9.06	9.91	10.76	19.54	19.82
Resultados, % en peso de producto C ₅ +	89	96	99	93	105	89	103	80	103
Nº de octano F-1	62.3	74.2		74.8		75.1		72.8	
Nº de octano F-1 + 3 cc TEP	85.2	92.2		92.5		93.0		91.3	
Análisis del producto, % en peso									
2,2-Dimetilbutano	12.0	19.9	18.8	19.2	18.7	17.9	16.3	15.2	16.1
2,3-Dimetilbutano + 2-Metilpentano	33.2	45.0	44.7	44.4	45.1	45.3	45.5	42.4	43.6
3-Metilpentano	15.4	18.7	19.9	19.3	19.6	19.7	20.2	22.3	22.3
Metilciclopentano	0.4	Tr ^(b)	Tr	0.4	0.5	1.5	1.4	0.4	Tr
Ciclohexano	0.3	Tr	Tr	0.4	Tr	0.9	1.0	0.7	Tr
n-Hexano	38.7	16.4	16.6	16.3	16.1	14.7	15.6	19.0	16.1
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(a) Litros por hora a 15,6°C y 760 mm Hg

(b) Tr. = Trazas

255506



TABLA I (continuación)

Período nº	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Tiempo de operación, horas	99-104	109-114	119-124	129-134	139-144	154-164	174-184	194-204	214-224
Temperatura, °C (bloque)	156	150	160	160	160	160	160	160	160
Velocidades									
Carga, cc por hora a 15,6°C	72.0	78.0	71.0	76.0	75.0	76.2	75.9	77.4	83.6
H ₂ , reciclado 1/h	78.44	79.85	79.29	81.83	79.85	79.00	79.00	79.85	79.85
H ₂ nuevo 1/h	19.82	19.25	22.09	19.54	18.41	20.67	20.67	19.54	20.10
Resultados, % en peso de producto C ₅ +	71	93	82	81	84	72	95	97	96
Nº de octano F-1				76.7		74.4			
Nº de octano F-1 + 3 cc TEP				93.6		92.8			
Análisis del producto, % en peso									
2,2-Dimetilbutano	15.7	17.4	-	20.3	18.7	17.4	16.8	17.3	13.9
2,3-Dimetilbutano + 2-Metilpentano	44.2	44.6		42.9	43.8	44.0	43.8	44.0	44.7
3-Metilpentano	22.0	20.7		20.2	20.3	21.6	22.3	20.7	21.3
Metilciclopentano	Tr	Tr		0.8	1.3	0.3	Tr	0.8	1.4
Ciclohexano	Tr	Tr		0.4	0.7	Tr	Tr	0.8	Tr
n-Hexano	17.0	17.3		15.4	15.2	16.7	17.1	16.4	19.3
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0



905556

TABLA I (continuación)

Periodo n°	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Tiempo de operación, horas	244-254	254-264	274-284	294-304	314-324	334-344	354-364	374-384	394-404	414-424
Temperatura, °C (bloque)	160	160	180	180	180	180	180	180	180	180
Velocidades										
Carga, cc por hora a 15,6°C	76.2	71.6	73.4	72.3	72.5	74	73.7	74.9	72.6	77.0
H ₂ reciclado 1/h	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85	79.85
H ₂ nuevo, 1/h	20.39	20.39	19.54	20.10	19.82	19.82	20.10	19.82	20.10	19.54
Resultados, % en peso de producto to C ₅ +	85	97	92.3	93.8	73.9	79.0	83.4	76.2	86	89
Nº de octano F-1		73.3	74.0					73.8	73.8	74.4
Nº de octano F-1 + 3 cc TEP			93.1					92.3	92.3	92.6
Análisis del producto, % en peso										
2,2-Dimetilbutano	13.6	14.0	16.0	17.0	18	18	16.0	15.9	16.5	19.1
2,3-Dimetilbutano+ 2-Metilpentano	44.5	44.8	45.0	43.0	45	44	46.0	43.0	45.0	44.1
3-Metilpentano	21.6	22.4	22.0	23.0	22	22	21.0	22.5	22.1	21.4
Metilciclopentano	0.6	Tr	-	Tr	Tr	Tr	-	1.5	Tr	-
Ciclohexano	0.4	-	-	Tr	Tr	Tr	-	-	-	-
n-Hexano	19.3	18.8	17.0	17.0	15	16	17.0	17.1	16.4	15.4
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

255506



255508



5 CENTIMOS

Además, las temperaturas utilizadas son relativamente bajas. Por un cálculo del equivalente de cloruro de aluminio presente en la zona de reacción como aumento de peso de la mezcla platino-alúmina, se encuentra que se han tratado unos 50 metros cúbicos de hexano normal por kilogramo de equivalente de cloruro de aluminio. El consumo de cloruro de aluminio, por la técnica antigua usando cloruro de aluminio más cloruro de níquel, como catalizador ha demostrado una actividad máxima del cloruro de aluminio de alrededor de 1,2 kilogramos por metro de cubico de carga hidrocarbonada. Así, pues, el presente catalizador es aproximadamente unas 50 veces más estable y su vida máxima no se había abatazado cuando se terminó la operación arriba descrita.

EJEMPLO II

Este ejemplo ilustra una operación fuera del presente invento y se presenta con fines comparativos con el Ejemplo I. En el presente ejemplo, se usó prácticamente el mismo catalizador de isomerización que aquel cuya preparación se ha descrito en el Ejemplo I. Sin embargo, la alimentación de n-hexano en el presente ejemplo no se sometió al tratamiento con gel de sílice antes de su contacto con el catalizador de isomerización. Las condiciones utilizadas en la zona de reacción de isomerización para este ejemplo fueron 0,1 atmósferas de presión, un gasto horario de líquido de 1,0 una razón molar de hidrógeno a hidrocarburo de 0:1 y una temperatura de 100°. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla II.

255506



TABLA II

Periodo	29	30	31	32
Tiempo de tratamiento, horas	7-13	17-22	27-32	27-62
Temperatura, °C.	150	150	150	150
Velocidades				
Carga, cc/hora a 15,6±0	67	72	72	73
H ₂ , reciclado, litros/hora	72.21	72.21	72.21	72.21
H ₂ , nuevo, litros/hora	3.68	3.68	3.68	3.68
Resultados				
Nº de octano F-1	69.2			
Nº de octano F-1 + 3 cc TDR	68.0			
Análisis del producto % en peso				
2,3-Dimetilbutano	15.0	14.7	5.7	5.0
2,3-Dimetilbutano ÷ 2-metilpen- tano	37.7	40.4	29.2	19.9
3-Metilpentano	17.3	18.7	13.7	9.4
n-Hexano	27.8	28.7	51.1	64.4
Metilciclohexano	1.2	1.4	1.3	1.4
Ciclohexano	1.0	1.1	1.0	1.4
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

De los resultados anteriores resulta evidente que el catalizador no tiene estabilidad durante mucho tiempo para la isomerización de la mezcla alimentada de n-hexano que se utilizó en el ejemplo 1. La única diferencia entre los dos experimentos fue que en este ejemplo no se utilizó el pretratamiento con gel de sílice. Aunque la actividad inicial del catalizador dio una conversión notable, la concentración de n-hexano en el eflú-

255506



gente de la zona de reacción aumentó desde un mínimo de 23,7% hasta 64,4% en un período de tiempo de unas 40 horas. Análogamente, la conversión de n-hexano en isómeros siguió disminuyéndose desde 76% hasta alrededor de 32,8% durante el mismo período. El catalizador de este ejemplo evidentemente era inestable frente a las impurezas de la alimentación y este tipo de operación no puede usarse económicamente para la conversión de n-hexano.

EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra la eficacia de una regeneración particular del procedimiento compuesto de este invento en el cual la carga de n-hexano se trata con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación seguido de tratamiento con un agente de desecación antes del contacto con el catalizador de isomerización. El catalizador de hidrogenación utilizado fue una mezcla de níquel metálico y Kieselguhr que contenía un 60% de níquel en peso. Doscientos cc. de este catalizador de hidrogenación de níquel se colocaron en un reactor como se describió más arriba y se pasó sobre él la carga de n-hexano en presencia de hidrógeno a presión de 65 atmósferas, 20°C, gasto horario de líquido de 1,0 y utilizando una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 1:1. El efluente del reactor, después de separar de él el hidrógeno, se pasó en estado ebullicente a temperatura ambiente y a presión atmosférica por 100 cc de sulfato cálcico o Drierite y luego se recogió en una zona de alimentación. Se n-hexano para cargarlo al reactor de isomerización. El catalizador de isomerización utilizado en el experimento fue el mismo que el que se describió más arriba, en el ejemplo I. En el presente experimento se utilizaron 70 c.c. (41,0 gramos) del catalizador de isomerización. Las condiciones de reacción de isomerización fueron presión de 65 atmósferas, un gasto hora-

255506



rio de líquido de 1,0 aproximadamente, y una razón molar de hidrógeno a hidrocarburo de 6:1. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla III.

Los resultados presentados en la Tabla III ilustran una eficaz isomerización durante largos periodos de tiempo con una estabilidad simultánea del catalizador. Después del periodo inicial, la concentración de n-hexano en el efluente de la zona de reacción es constante, en las proximidades de alrededor del 10,0%. La producción de 2,2-dimetilbutano es extraordinariamente alta, dando un producto de alto número de octano con excelente respuesta al sotrascripismo. Aquí, de nuevo, la realización y la utilidad del procedimiento de este invento son destacadas en comparación con la inestabilidad ilustrada en el Ejemplo II. En el presente experimento, los resultados obtenidos están en un nivel de actividad algo superior al del Ejemplo I debido a la eficacia de la utilización de hidrógeno y un agente de desecación en la etapa de tratamiento del procedimiento.

TABLA III

Periodo nº	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Tiempo de tratamiento, horas	6-12	15-20	30-40	50-60	70-80	90-100	111-121	131-138	220-230
Temperaturas, °C	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Bloque	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Velocidades									
Carga, cc por hora a 15,6°C	78.4	74	72.7	72.8	73.9	75	75	74.0	84.1
H ₂ , reciclado, Lit./hora	80.42	80.98	80.98	79.28	81.83	79.3	79.3	79.28	80.13
H ₂ , añadido lit/hora	18.97	20.39	20.95	19.82	18.97	19.8	19.8	9.35	9.91
Resultados, % en peso de producto to C ₅ +	95	95.5	102.5	101.6	98.2				
Nº de octano F-1		76.7		77.1		77.2			77.4
Nº de octano F-1 + 3 cc de TEP		94.1		94.3					94.4
Análisis del producto, % en peso									
2,2-Dimetilbutano	19.0	24.5	25.3	25.0	23.2	24.2	23.7	22.3	22.4
2,3-Dimetilbutano + 2-metilpentano	38.3	42.9	42.0	41.9	41.3	41.4	41.8	42.6	42.8
3-Metilpentano	17.8	19.3	18.7	19.0	19.6	19.7	19.9	20.1	19.5
n-Hexano	23.3	13.3	12.7	12.6	13.3	13.4	13.4	13.6	13.0
Metilciclopentano	0.9	-	0.9	0.9	1.6	0.8	0.9	1.0	1.5
Ciclohexano	0.7	-	0.4	0.6	1.0	0.5	0.3	0.4	0.8
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

255506



255506



- NOTA -

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:

10 11.- Un procedimiento para la isomerización de un hidrocarburo isomerizable, en el cual el hidrocarburo isomerizable se somete a isomerización a temperatura y presión elevadas y en presencia de nitrógeno y de un catalizador preparado por operaciones que incluyen la vaporización de un haluro metálico de Friedler-Crafts sobre un soporte de óxido refractario que contiene un componente de nitrógenación y calentar el compuesto a una temperatura superior a unos 300°C durante un tiempo suficiente para recibir de él cualquier haluro metálico de Friedler-Crafts que no haya reaccionado, caracterizado porque un material de carga que contiene dicho hidrocarburo isomerizable y por lo menos una de las impurezas oxígeno, azufre y nitrógeno en cantidad suficiente para, por lo menos, desactivar parcialmente dicho catalizador, se somete a tratamiento previo que reduce el contenido de dichas impurezas a un valor sustancialmente no desactivante, y el material de carga purificado se pone luego en contacto de isomerización con dicho catalizador.

20 22.- Un procedimiento según el punto 11, caracterizado porque un material de carga que contiene oxígeno y nitrógeno en cantidades suficientes para, al menos, desactivar parcialmente el catalizador, es sometido primero a un tratamiento previo que redu-



255506

de la cantidad de nitrógeno y luego a un tratamiento previo que reduce la cantidad de oxígeno.

38.- Un procedimiento según el punto 18, caracterizado porque un material de carga que contiene oxígeno y azufre en cantidades suficientes para, al menos, desactivar en parte el catalizador, se somete primero a un tratamiento previo que reduce la cantidad de azufre y luego a un tratamiento previo que reduce la cantidad de oxígeno.

39.- Un procedimiento según el punto 18, caracterizado porque un material de carga que contiene oxígeno, azufre y nitrógeno en cantidades suficientes para desactivar por lo menos en parte el catalizador, se somete primero a un tratamiento previo que reduce la cantidad de azufre y nitrógeno y luego a un tratamiento previo que reduce la cantidad de oxígeno.

40.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 38 a 41, caracterizado porque el primer tratamiento previo para reducir la cantidad de nitrógeno y/o de azufre comprende poner en contacto el material de carga con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación y dicho primer tratamiento previo efectúa la conversión de al menos parte del oxígeno presente en el material de carga en agua.

41.- Un procedimiento según el punto 38, en el cual el primer tratamiento previo comprende poner en contacto el material de carga con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación que comprende níquel sobre hieselguar a una temperatura dentro de la gama de 40 a 425°C.

42.- Un procedimiento según el punto 38, caracterizado porque el primer tratamiento previo comprende poner en contacto el material de carga con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación que comprende los óxidos o los sulfuros de molibdeno

255506



y cobalto sobre un soporte de alúmina a una temperatura dentro de la gama de 40 a 450°C

5 81.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos Ia a 7a, caracterizado porque el material de carga que contiene oxígeno en forma de agua es sometido a un tratamiento de secado que reduce dicho contenido de agua hasta un valor sus efectos no desactivante.

10 82.- Un procedimiento según el punto 81, caracterizado porque el material de carga se somete a secado por destilación del mismo.

10 83.- Un procedimiento según el punto 81, caracterizado porque el material de carga se somete a secado poniéndolo en contacto con un agente secador, sólido o líquido.

10 84.- Un procedimiento según el punto 81, caracterizado además porque el material de carga se somete a secado por destilación y poniéndolo luego en contacto con un agente secador sólido o líquido.

10 85.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos Ia a 11a, caracterizado porque el material de carga contiene una cantidad desactivadora de oxígeno y la cantidad de dicho oxígeno se reduce por el procedimiento preliminar a no más de 3 partes por millón, calculado como agua.

10 86.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos Ia a 12a, caracterizado porque el material de carga contiene una cantidad desactivadora de hidrógeno y la cantidad de dicho hidrógeno se reduce por el procedimiento preliminar a no más de 10 partes por millón.

10 87.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos Ia a 13a, caracterizado porque el material de carga contiene una cantidad desactivadora de azufre y la cantidad de dicho azufre se



255506

reduce por el trataiento preliminar a no más de los puntos por millón.

15a.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1a a 14a, caracterizado porque el hidrocarburo isomerizable de naturaleza de carga consiste en esencia en una parafina alifática isomerizable que se somete inmediatamente después de un tratamiento preliminar a isomerización, en presencia de un catalizador preparado por operaciones que implican la vaporización de un metalo de aluminio de Friedel-Crafts sobre un soporte de óxido refractario que consiste en un óxido del grupo del platino y el calentamiento del compuesto a una temperatura de unos 400 a unos 600° C para eliminar el exceso de aluminio reaccionado.

16a.- Un procedimiento según el punto 15a, caracterizado por el uso de un catalizador en cuya preparación se ha vaporizado el cloruro de aluminio sobre un compuesto de óxido de platino y platino.

17a.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1a a 16a, caracterizado porque el hidrocarburo isomerizable es una parafina del grupo del bucle normal, pentano normal, y hexano normal.

18a.- Un procedimiento para la isomerización de un hidrocarburo isomerizable.

tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

Alberto de Frutos
Alberto de Frutos
1954