

274620

274620



15 FEB. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,  
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,  
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION CATALITICA DE HIDROCAR-  
BUROS NO SATURADOS"

---

La invención se refiere a un proceso para la isomerización de hidrocarburos no saturados bajo la influencia de un catalizador. Se ha hallado que un catalizador muy eficaz para esta isomerización es el yoduro de manganeso.

5            La isomerización puede consistir en un traslado del doble enlace o un cambio estructural del esqueleto de carbono o bien en ambas cosas. Ejemplos de isomerización que lleva consigo traslado del doble enlace son por ejemplo la conversión de buteno --1 en buteno --2 y la conversión de buteno --2 en buteno --1.

10           Ejemplos de isomerización del esqueleto son por ejemplo la conver-

274620

15



si6n de los butenos de cadena recta en isobuteno y la reacc-  
ci6n inversa, convirti6ndose el isobuteno en buteno -1 y buteno  
-2.

5 Si bien la invenci6n es principalmente de importancia para  
la isomerizaci6n de los butenos, los alkenos m6s elevados, tales  
como pentenos y hexenos, pueden asimismo isomerizarse con el  
yoduro de manganeso como catalizador. Para mayor brevedad la inven-  
ci6n se aclarar6, en la parte restante de esta memoria, median-  
te las reacciones de hidrocarburos con 4 6tomos de carbono. La  
10 informaci6n dada se tomar6 como aplic6ndose tambi6n, "mutatis  
mutandis", a hidrocarburos m6s elevados.

Si se desea, el yoduro de manganeso puede depositarse so-  
bre un portador. Se prefieren los portadores porosos. Se han ob-  
tenido muy buenos resultados mediante el uso de piedra p6mez co-  
mo portador. Otros portadores, no obstante, tales como s6lice, al6-  
15 mina, magnesia y s6lice-al6mina, son tambi6n convientes.

Para la preparaci6n de este catalizador los materiales  
de partida pueden ser, por ejemplo, compuestos de manganeso, los  
que por reacci6n con yoduro de hidr6geno pasan total o parcial-  
20 mente a yoduros met6licos. Tales compuestos son por ejemplo,  
6xidos, hidr6xidos o carbonatos de manganeso y minerales que con-  
tengan manganeso por ejemplo la ramsdelita.

El yoduro de manganeso puede estar presente como compuesto  
en s6 mismo o tambi6n unido a otros compuestos, en particular com-  
25 puestos de manganeso lo mismo que 6xidos de manganeso, en redes  
cristalinas m6s complejas.

Por regla general el yoduro de manganeso estar6 presente en  
la mezcla reaccionante en forma s6lida. El proceso de isomeri-  
zaci6n es tambi6n muy factible, sin embargo, con yoduro de man-  
30 ganeso que est6 presente en estado l6quido, por ejemplo en forma

274620



derretida. Si se desea pueden añadirse una o más sustancias al yoduro de manganeso que no influyan necesariamente en la isomerización por sí mismas pero que, unidas al yoduro de manganeso presente, producen una solución o fundido a la temperatura existente en el reactor. Es también posible, no obstante, usar formas derretidas en que el yoduro de manganeso está presente en forma finamente dispersa, por ejemplo, en forma de suspensión. Las formas derretidas que contienen yoduro de manganeso, ya uniformemente distribuido o en suspensión, pueden estar presentes en la superficie de los portadores y en particular en sus poros.

De acuerdo con la presente invención, la isomerización puede llevarse a cabo tanto en un lecho catalizador fijo como en una fluidificación. El proceso es también muy factible, sin embargo, cuando el material base y el catalizador se hacen pasar por el reactor en un flujo de igual dirección de corriente o en contracorriente.

La temperatura a la cual, de acuerdo con la invención, tiene lugar la isomerización de los hidrocarburos, está comprendida como regla entre 300 y 700° C, particularmente entre 400 y 600°C, y en algunos casos fuera de estos límites. La presión aplicada puede ser la atmosférica, pero pueden asimismo emplearse presiones mayores o menores, si se desea.

Como antes se dijo, de acuerdo con el proceso de la invención, butenos de cadena recta pueden convertirse en isobutenos, e isobuteno de cadena recta. El compuesto que se desee puede entonces separarse de la mezcla de reacción por métodos físicos y químicos, o químicos, tras de lo cual la parte remanente de esta mezcla vuelve a hacerse circular. De este modo puede aumentarse el rendimiento del compuesto deseado.

Se ha hallado además que los butenos de cadena recta, obtenidos

274620

15



de acuerdo con el nuevo proceso por isomerización del isobuteno, se deshidrogenan a butadieno "in situ", si el proceso se realiza en presencia de yodo. También se forma entonces yoduro de hidrógeno. Esta deshidrogenación se lleva a cabo preferiblemente en presencia simultánea de materias que reaccionan con el yoduro de hidrógeno y de ese modo ligan el yodo del yoduro de hidrógeno en forma de yoduros inorgánicos como se describe en otra solicitud de patente. De las diversas materias que reaccionan con el yoduro de hidrógeno que se mencionaron en ella, en el caso actual son preferidos los óxidos de manganeso, a causa de que éstas da el catalizador de isomerización yoduro de manganeso. En este caso, por tanto, en el principio del proceso una cantidad muy pequeña de yoduro de manganeso, bastante para poner la reacción en marcha, es suficiente. En el curso del proceso la cantidad de yoduro de manganeso aumenta considerablemente.

Por la deshidrogenación de los butenos de cadena recta a butadieno el equilibrio de isomerización: isobuteno  $\rightleftharpoons$  butenos de cadena recta se perturba, lo cual causa que más isobuteno se convierta en butenos de cadena recta y por ello se produzca más butadieno.

El isobuteno industrial siempre contiene butenos de cadena recta. Por consiguiente, si el isobuteno industrial se pasa, con yodo, sobre óxido de manganeso, los butenos de cadena recta se deshidrogenarán directamente a butadieno, formándose asimismo yoduro de manganeso. Por lo regular esta cantidad de yoduro de manganeso es suficiente para poner en marcha la isomerización del isobuteno. En la práctica real, por lo tanto, será posible regularmente que el catalizador para la isomerización se forme por completo "in situ".

También es posible, no obstante, combinar el proceso de isome-

274020



rización de la invención con otros procesos en que los butenos  
de cadena recta se conviertan en butadieno. La isomerización del  
isobuteno y la deshidrogenación de los butenos de cadena recta así  
formados pueden en muchos casos, tener lugar simultáneamente y en  
5 el mismo reactor, pero también pueden llevarse a cabo en reacto-  
res diferentes.

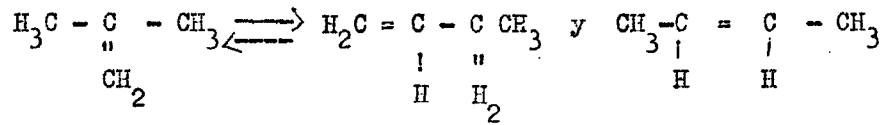
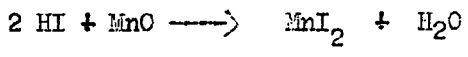
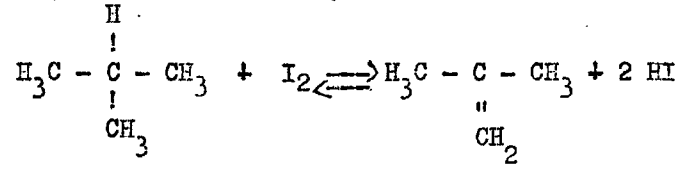
Además, se ha hallado que es posible producir los butenos  
que se han de isomerizar "in situ", en el reactor de isomeriza-  
ción, pasando butanos con yodo sobre yoduro de manganeso, preferi-  
blemente en presencia de materias que combinen o fijen el yodo  
10 del yoduro de hidrógeno en forma de yoduros inorgánicos. En este  
caso, también se prefiere el óxido de manganeso como material fi-  
jador del yoduro de hidrógeno puesto que entonces el catalizador  
de isomerización se forma de nuevo "in situ" y no necesita estar  
15 presente yoduro de manganeso en el reactor al comienzo del proceso.  
De este modo el n-butano se deshidrogena primero con yodo a  
buteno -1 y buteno -2, y el yoduro de hidrógeno formado al mis-  
mo tiempo reacciona con el óxido de manganeso presente formando  
yoduro de manganeso (el catalizador de isomerización) y agua.  
20 Bajo la influencia del yoduro de manganeso, los butenos se con-  
vierten en isobuteno. Subsiguientemente, el isobuteno puede se-  
pararse del producto de la reacción por métodos físicos o químicos,  
o por ambos, tras de lo cual el remenente de la mezcla de reac-  
ción puede volver a hacerse circular, lo que aumentará el rendi-  
25 miento de isobuteno considerablemente.

De igual manera el isobutano se deshidrogena e isomeriza  
pasando este compuesto, en unión de yodo, sobre óxido de manga-  
neso a temperatura elevada. El isobuteno formado en el primer  
paso de la reacción se isomeriza, bajo la influencia del yoduro  
30 de manganeso formando en la deshidrogenación a butenos de cadena

274620



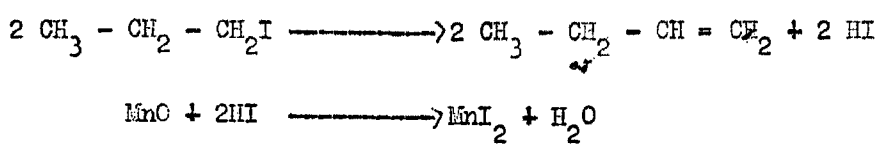
recta. Las reacciones que tienen lugar en este proceso pueden representarse como sigue:



El compuesto o compuestos deseados (buteno -1 y/o buteno -2) pueden separarse del producto de la reacción de una manera conocida por métodos físicos y/o químicos, tras de lo cual el remanente de la mezcla de reacción se vuelve a hacer circular al reactor de isomerización para aumentar el rendimiento del compuesto o compuestos deseados.

El nuevo proceso de isomerización puede también combinarse con otros procesos que llevan consigo la deshidrogenación de butano a butenos de cadena recta. La deshidrogenación del butano y la isomerización de los butenos de cadena recta formados por este medio pueda tener lugar en muchos casos simultáneamente y en un reactor, pero asimismo pueden llevarse a cabo en reactores diferentes.

Las olefinas que se han de isomerizar también se forman "in situ" pasando yodobutanos sobre óxido de manganeso a temperatura elevada. Si, por ejemplo, el 1-yodobutano es la materia de partida, tienen lugar las siguientes reacciones.



274620

15 FEB



Bajo la influencia del yoduro de manganeso que se forma por este medio las olefinas obtenidas se isomerizaron. De esta manera, los yodobutanos de cadena recta pueden convertirse en isobuteno y los yodobutanos de cadena ramificada en butenos de cadena recta. Estos butenos de cadena recta pueden, si se desea, deshidrogenarse a butadieno de acuerdo con los métodos antes descritos, ya "in situ" o de otro modo.

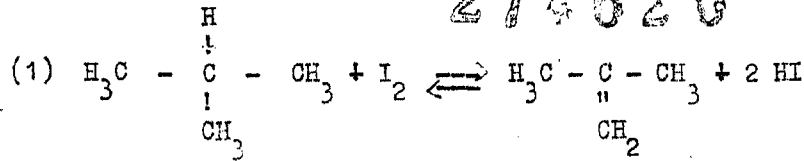
Como antes se explicó, de acuerdo con la invención las olefinas que se han de isomerizar puede (a) formarse e isomerizarse "in situ", (b) isomerizarse y deshidrogenarse "in situ". La gran ventaja del nuevo proceso es el hecho de que los procesos (a) y (b) pueden asimismo llevarse a cabo juntos en un reactor siendo las olefinas que se han de isomerizar formadas de esta manera "in situ", isomerizadas subsiguientemente y deshidrogenados entonces.

Se obtuvieron buenos resultados en la conversión de isobutano en butadieno en presencia de yodo y óxido de manganeso. En este caso tienen lugar las siguientes reacciones:

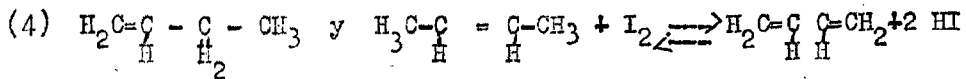
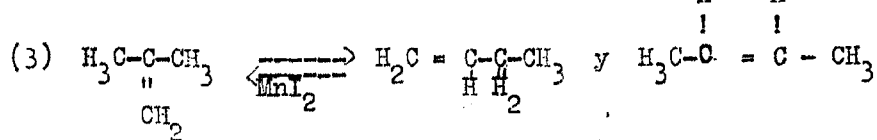
- 1) El isobutano se deshidrogena a isobuteno en presencia de yodo y óxido de manganeso, reaccionando el yoduro de hidrógeno formado con el óxido de manganeso obteniéndose el catalizador de isomerización (yoduro de manganeso) y agua.
- 2) Bajo la influencia del yoduro de manganeso, el isobuteno se isomeriza a butenos de cadena recta.
- 3) Los butenos de cadena recta reaccionan con yodo en presencia de óxido de manganeso formando butadieno y yoduro de hidrógeno el cual es combinado por el óxido de manganeso. Estas reacciones proceden de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

274620

15



5



10



De manera análoga los monoyodo-compuestos de isobutano se convierten en butadieno.

15

Si bien se usó MnO en los procesos antes descritos para la formación "in situ" del catalizador de isomerización, pueden también aplicarse otros compuestos de manganeso que, por reacción con yoduro de hidrógeno, se convierten total o parcialmente en yoduro de manganeso, por ejemplo, óxidos de manganeso en que el manganeso tenga una valencia mayor de dos, mezclas de óxidos de manganeso, hidróxido de manganeso, carbonato de manganeso, bicarbonato de manganeso u oxyoduro de manganeso.

20

Una ventaja de la formación continua del catalizador de isomerización "in situ" es el hecho de que la actividad del catalizador no puede decaer.

25

Otra ventaja es el hecho de que el yoduro y la materia que liga el yodo del yoduro de hidrógeno durante la deshidrogenación pueden recuperarse en una operación separada por tratamiento con oxígeno o gases que contengan oxígeno.

30

Los óxidos más elevados de manganeso que también tienen

274620

15 FEB



un efecto oxidante pueden causar reacciones secundarias no deseables por las cuales el hidrocarburo deshidrogenado que se pretende es total o parcialmente destruido. Esas reacciones secundarias pueden impedirse mezclando aquellos óxidos metálicos con compuestos alcalinos, alcalinotérreos y/o de amonio, en particular óxidos, hidróxidos, carbonatos y haluros de los metales alcalinos, por ejemplo, óxido de sodio, óxido de potasio y yoduro de potasio.

Si el proceso de isomerización se lleva a cabo en combinación con un proceso en que las olefinas que se han de isomerizar se forman "in situ" y/o las olefinas isomerizadas se deshidrogenan "in situ", a compuestos de mayor insaturación, puede incorporarse también oxígeno en la mezcla de reacción. Este último puede contribuir a la deshidrogenación y entonces se liga al hidrógeno escindido del hidrocarburo. Probablemente este hidrógeno forma un compuesto intermedio con el yodo, y el yodo se regenera de este modo "in situ", así que la cantidad de yodo requerida por la deshidrogenación es menor que la cantidad estequiométrica. El uso de mayores cantidades de oxígeno que la cantidad estequiométrica se evita preferiblemente.

En este caso, puede también incluirse materias productoras de oxígeno en la mezcla de reacción, Una posibilidad conexa es, además, que al lado de la materia que fija el yoduro de hidrógeno, esté presente un compuesto que no fije el yoduro de hidrógeno sino que solamente lo oxide, por ejemplo, óxido de molibdeno.

En caso de deseárselo, puede emplearse aire en lugar de oxígeno. El nitrógeno existente en aquél puede actuar como diluyente inerte. También pueden usarse otros diluyentes inertes, por ejemplo dióxido de carbono, metano y vapor de agua.

Si se quiere, materias que no oxiden el yoduro de hidrógeno



274629

pero establecen rápidamente el equilibrio de disociación

$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$  pueden estar presentes en la mezcla de reac-

ción, siendo así el yodo también regenerado "in situ". Cataliza-

5 e hidrógeno son los metales y yoduros metálicos, que sean estables  
bajo las condiciones de reacción. Materias sólidas con una gran  
area superficial que no muestren ninguna actividad de cracking  
pueden asimismo servir como catalizadores para esta fisión, sin

que se les haya añadido un metal o compuesto metálico, por ejemplo,  
10 carbón activo y alúmina. De los metales nobles, son activos en  
particular platino, paladio y rodio. Una real actividad catalítica  
es también una cualidad de una aleación que consiste en níquel,  
molibdeno, hierro y cromo, que está en el mercado bajo el nombre  
de "Hastelloy C". Yoduros metálicos convenientes con el  $FeI_2$ ,  $Cu_2$

15  $I_2$ ,  $PbI_2$ ,  $VI_2$ ,  $CrI_2$  y  $MnI_2$ .

Cuando los diversos componentes de la reacción se reúnen  
pueden aplicarse varios órdenes de mezcla. Este orden de mezcla se  
adapta a cualesquiera requerimientos particulares que la operación  
del proceso pueda tener que cumplir en casos individuales.

20

#### Ejemplo 1

Una mezcla de buteno -1 y nitrógeno en la relación mo-  
lar de 28:72 se pasó sobre yoduro de manganeso soportado sobre  
piedra pómez (30,0 partes en peso de yoduro de manganeso a 100  
25 partes en peso de piedra pómez) a 540°C y presión atmosférica. El  
tiempo de contacto fué 4 segundos.

En la tabla siguiente las composiciones del buteno -1 ali-  
mentado y del producto de reacción se dan en porcentajes en volu-  
men.

274620



	<u>Buteno-1</u>	<u>producto de reacción</u>
CH <sub>4</sub>	-	1.5
Hidrocarburos C <sub>2</sub>	-	1.0
Hidrocarburos C <sub>3</sub>	-	2.0
5 Isobutano	-	1.0
n-butano	1.2	1.5
buteno -1	98.7	20.0
isobuteno	0,1	25.0
trans-buteno-2	< 0,05	24.0
10 cis-buteno-2	-	18.0
butadieno	-	6.0

Aparece de los datos arriba dados que la conversión, calculada sobre la admisión de buteno -1 es 79.7%. La conversión en compuestos ramificados asciende a 26.3% y en buteno-2 asciende a 42.4%. Además puede deducirse del análisis del producto de reacción que una pequeña parte de la alimentación se descompone y que, aparte de la isomerización, también tiene lugar transferencia de hidrógeno. Se prueba el último hecho por la presencia de n-butano, isobutano y butadieno.

#### EJEMPLO II

Una mezcla de isobutano, yodo y nitrógeno, relación molar 1:1, 5:3, se pasó a través de un lecho de óxido de manganeso sobre piedra pómez (10 partes en peso de óxido de manganeso a 100 partes en peso de piedra pómez) a 515°C y a presión atmosférica. El tiempo de contacto era 10 segundos. Se formaba yoduro de manganeso en este lecho. La conversión, en porcentaje de mol, de la admisión de isobutano ascendió a:



174820



3º.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 2, caracterizado porque se usa piedra pómez como portador.

5 4º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el yoduro de manganeso está presente en forma de sustancia derretida.

5º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el catalizador está en estado fluidificado.

10 6º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el catalizador se pasa por el reactor en un flujo de igual dirección de corriente con los alquenos.

15 7º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el catalizador se pasa por el reactor en un flujo en contracorriente con los alquenos.

20 8º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que butenos de cadena recta se convierten en isobuteno.

9º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque se convierte el isobuteno en butenos de cadena recta.

25 10º.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 9, caracterizado porque los butenos de cadena recta se deshidrogenan "in situ" a butadieno.

11º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque los alquenos se forman "in situ" por deshidrogenación de alcanos.

30 12º.- Un procedimiento como el reivindicado en una u otra

274620

15



de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque la deshidrogenación tiene lugar en presencia de yodo.

5 13º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque los alquenos se forman "in situ" por escisión de yoduro de hidrógeno de yodoalcanos.

14º.- Un procedimiento como el reivindicado en una u otra de las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado porque el yoduro de manganeso se forma "in situ".

10 15º.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 14, caracterizado porque el yoduro de manganeso se forma por reacción de yoduro de hidrógeno y al menos un compuesto de manganeso.

15 16º.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 15, caracterizado porque se usa uno de los óxidos de manganeso.

17º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 12-16, caracterizado porque se recupera yodo del yoduro de manganeso por tratamiento con oxígeno.

20 18º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 12-17, caracterizado porque el yodo se regenera "in situ".

19º.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 18, caracterizado porque está presente oxígeno.

25 20º.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 19, caracterizado porque se produce el oxígeno "in situ" por un compuesto productor de oxígeno.

30 21º.- Un procedimiento para la deshidrogenación de alcanos por la acción del yodo, en que los alquenos formados por la deshidrogenación se isomerizan de acuerdo con un procedimiento como el

274620



reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y 14-21.

22º.- Un procedimiento para la isomerización catalítica de hidrocarburos no saturados.

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

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

Madrid, 15 FEB. 1962

P. A.

Alberio de Elizaburu  
Por Poder.