



306594

PATENTE DE INTRODUCCION
por 10 años

por "Un procedimiento para la isomerización de C₄ e hidrocarburos parafínicos superiores que hierven en el orden de las gasolinas" - - - - -

a favor de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON, E.C.2 (Gran Bretaña).

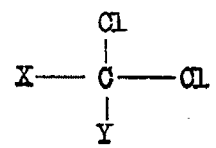
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente patente se refiere a la isomerización de C₄ e hidrocarburos parafínicos superiores que hierven en la gasolina en el orden de los 204 grados centígrados o a temperaturas más elevadas, y particularmente a la isomerización de pentanos y/o hexanos. El término isomerización comprende la conversión de parafinas normales a isoparafinas y la conversión de isoparafinas en isoparafinas con un elevado grado de ramificaciones.

Es conocido un procedimiento para la isomerización de hidrocarburos parafínicos que usa un catalizador preparado de una manera particular. Se ha comprobado ahora que cuando se emplea un procedimiento de isomerización tal se puede ob-

tener un beneficio adicional habiendo presente en la zona de reacción cloruro de hidrógeno.

Según la presente patente un procedimiento para la isomerización de C₄ e hidrocarburos parafínicos superiores que hierven en el orden de la gasolina, que comprende el contacto de los hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno y un material conteniendo cloro el cual es cloruro de hidrógeno o un compuesto descomponible a cloruro de hidrógeno bajo las condiciones de isomerización, a una temperatura inferior a 204 grados centígrados con un catalizador preparado por una alúmina conteniendo hidrógeno con un compuesto de fórmula general



(en la cual X e Y pueden ser lo mismo o distinto y escogidas de H, Cl, Br, F, o SCl, o en la cual X e Y juntas pueden ser O o S), bajo condiciones de no-reducción y a una temperatura tal que el cloro es tomado por la alúmina sin la producción de cloruro aluminico libre.

De preferencia la alúmina contiene una pequeña proporción de un metal o compuesto metálico que tiene actividad hidrogenadora escogido de los Grupos VI (por ejemplo cromo, molibdeno y tungsteno) o VIII de la Tabla Periódica. El metal preferido es un grupo metal platino (por ejemplo un Grupo VIII metal con un número atómico de 44 a 46 o 76 a 78) el cual puede estar presente en una cantidad de 0.01 a 5 por cien en peso y de preferencia 0.1 a 2 por cien en peso. Los metales del grupo platino preferidos son el platino y el paladio, el cual se ha comprobado ser equi-



- 3 - 306594

valente en efectividad en catalizadores de isomerización a baja temperatura.

El material de carga del procedimiento es de preferencia uno que contiene una mayor proporción de pentanos, hexanos o una mezcla de estas parafinas. Un material de carga conteniendo una mayor proporción de hexanos es particularmente preferido. Si se desea isomerizar parafinas normales solamente, el material de carga puede primero ser tratado para separar las parafinas normales de los otros hidrocarburos y las parafinas normales colocadas en contacto con el catalizador de isomerización. Tal separación puede convenientemente ser efectuada por medio del llamado tamizado molecular.

El producto de la reacción de isomerización puede de manera similar ser tratado para recuperar las parafinas normales no convertidas las cuales pueden ser recicladas a la zona de reacción de isomerización. Tal separación puede también convenientemente ser efectuada por medio del llamado tamizado molecular.

La isomerización puede efectuarse bajo las condiciones siguientes, ya en fase líquida o en fase vapor.

Temperatura	10 - 205 grados centígrados, de preferencia 56 a 177 grados centígrados.
Presión	atmosférica - 140 kg por centímetro cuadrado de preferencia 17.5-70 kg. cm ² .
Tiempo de velocidad	0.05-10 volumen por volumen por hora, de preferencia 0.2-5
Proporción mol Hidrógeno:hidrocarburo	0.01-20:1, de preferencia 1,5-15:1

El cloruro de hidrógeno puede ser adicionado a la zona



na de reacción como tal o en forma de un compuesto descom-
ponible en cloruro de hidrógeno bajo las condiciones de
isomerización. Así, el material que contiene cloro puede
ser, por ejemplo, uno que tenga cloro combinado con uno
5 o más de los elementos, carbono, hidrógeno u oxígeno. Com-
puestos particularmente preferidos son los derivados subs-
titutivos del cloro de hidrocarburos, por ejemplo, deriva-
dos substitutivos del cloro de $C_1 - C_4$ hidrocarburos ali-
fáticos. Ejemplos específicos de compuestos apropiados son
10 el tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de meti-
leno, y cloruro de butilo terciario, de estos el menciona-
do primero es particularmente conveniente. Aunque eviden-
temente los compuestos mencionados son también apropiados
para emplear en la preparación del catalizador, el meca-
15 nismo por el cual se obtiene una más amplia mejora en el
procedimiento se obtiene no conectando con la formación
de material catalítico activo in situ en la zona de reac-
ción, ya que los catalizadores activos no pueden ser pre-
parados en presencia de hidrógeno.

20 El cloruro de hidrógeno o compuesto de cloro puede
ser adicionado a la zona de reacción de cualquier forma
conveniente, por ejemplo por inyección directa, por adición
al gas reciclado, o de preferencia, por adición al mate-
rial de carga.

25 La cantidad de cloruro de hidrógeno o cloruro descom-
ponible adicionada puede convenientemente estar dentro del
orden de 0.01 a 5 por cien en peso de cloro por peso de
material de carga, dependiendo la cantidad precisa del re-
sultado requerido. En general, al incrementarse la cantidad



- 5 - 306594

adicionada se incrementa la isomerización obtenida, pero esto puede estar sometido a la alteración de otras condiciones del procedimiento. Por ejemplo, cuando, como es usual, un sistema de reciclo de hidrógeno es empleado se ha comprobado que una cantidad considerable de cloruro de hidrógeno está presente en el gas reciclado y que esta cantidad aumenta con el incremento de adición de cloro en la zona de reacción. La presencia de cloruro de hidrógeno en el gas reciclado afecta la proporción mol hidrógeno:hidrocarburo y puede ser conveniente por esta razón, ajustar las condiciones para mantener la presión parcial de hidrógeno. Se ha comprobado también que la mejora obtenida por el incremento de la cantidad de cloro adicionado persiste igual después de que la cantidad adicionada ha sido seguidamente reducida. Esto se considera que es debido al hecho de que el cloruro de hidrógeno es reciclado con el hidrógeno y puede ser posible mantener cualquier mejora deseada con la adición variante o periódica de cloro. Una cierta cantidad de cloruro de hidrógeno se disuelve también en el producto bajo las condiciones de isomerización y puede ser posible recobrarla y rehusarla si se desea.

Una ventaja adicional de la adición de cloro es que la tolerancia del catalizador a los hidrocarburos aromáticos es aumentada, y el material de carga puede contener sobre 0.5 por cien en peso de aromáticos. El material de carga puede también contener cantidades insignificantes de olefinas, por ejemplo sobre 1 por cien en peso, sin pérdida apreciable de la actividad del catalizador.



20 NOV

- 6 - 306594

No obstante, es deseable mantener el contenido aromá-
 tico del material de carga tan bajo como sea posible y el
 material de carga es también ventajosamente libertado de
 azufre y agua. Es también conveniente que tenga un bajo
 5 contenido de hidrocarburos nafténicos. Son conocidos ya
 los métodos más convenientes para un pretratamiento del
 material de carga para un proceso de isomerización que
 emplea un catalizador de un haluro de aluminio y un metal
 hidrogenador soportado en un óxido refractario, los cuales
 10 métodos pueden emplearse con el procedimiento de isomeri-
 zación de la presente patente.

El método de preparación de catalizadores para emplear
 en el procedimiento de isomerización de la presente patente
 es también conocido.

15 Un detalle particular de la preparación del cataliza-
 dor es el empleo de los compuestos específicos de la for-
 mula general indicada, estos compuestos dan una forma es-
 pecífica de cloración que produce catalizadores activos a
 baja temperatura de isomerización. Los ejemplos siguientes
 20 de compuestos que dan catalizadores activos e inactivos
 respectivamente ilustran la naturaleza específica de los
 compuestos empleados.

Compuestos que dan catalizadores activos	Compuestos que dan catalizadores inacti- vos.
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	Cloruro de hidrógeno (HCl)
Cloroformo (CHCl_3)	Cloro (Cl_2)
Cloruro de metileno (CH_2Cl_2)	Cloruro de metilo. (CH_3Cl)
Diclorodifluometano (CCl_2F_2)	Cloruro de acetilo (CH_3COCl)

- 7 - 3 0 6 5 9 4



Triclorobrometano (CCl_3Br)

Dicloroetano ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$)

Tetracloruro de tiocarbonilo
(CCl_3SCl)

Tetracloroetano ($\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$)

Tetracloroetileno ($\text{CCl}=\text{CCl}$)

5 En el caso de compuestos que contienen elementos
distintos al cloro, carbono e hidrógeno, el tratamiento
puede adicionar los otros elementos en el catalizador
con adición del cloro. Por ejemplo el tratamiento con di-
clorodifluometano da por resultado el plus de reunión del
10 cloro y fluor en el catalizador. Se ha comprobado, no obs-
tante, que catalizadores así preparados son siempre acti-
vos para la isomerización a baja temperatura, y pueden te-
ner, además, otras propiedades resultantes de la adición
de los otros elementos. Se ha comprobado también que pe-
queñas cantidades de halógenos (incluyendo el cloro) que
15 pueden estar presentes en la alúmina antes del tratamiento
de cloración de la presente invención no afectan la acti-
vidad de los catalizadores para isomerización a baja tempe-
ratura aunque estos halógenos no contribuyen en manera al-
guna en la actividad de isomerización. Así, la alúmina em-
20 pleada puede fácilmente contener sobre 2 por cien en peso
de cloro y/o fluor, aún cuando, por ejemplo, el material
que es clorado por el procedimiento de la presente paten-
te es un catalizador normalmente usado para la reforma-
ción de gasolina que hierve en el orden de los hidrocar-
25 buros. Los compuestos preferidos que dan catalizadores
activos son el tetracloruro de carbono, el cloroformo y
el cloruro de metileno.

El compuesto cubierto por la fórmula general en la
cual X e Y ambas son O o S son fosgeno e tiofosgeno.



20 M

- 8 - 306594

5 Cualquier forma conveniente de alúmina puede ser em-
pleada con tal contenga hidrógeno. Esto es, una caracterís-
tica de actividad de las alúminas es que aunque predominan-
do la alúmina, contengan una pequeña cantidad de hidrógeno,
generalmente menor que 1 por cien en peso. Este hidrógeno
es generalmente considerado esta: en forma de grupos hidroxii-
los superficiales y es creído que, para formar los catali-
zadores activos locales los compuestos de cloro reaccionan
con los grupos superficiales los cuales toman cloro y pier-
den un átomo de oxígeno. Así el dióxido de carbono y/o fos-
10 geno pueden ser productos de reacción. El agua es también
un producto de la reacción, pero no todo el hidrógeno es se-
parado y el catalizador tratado todavía contiene una canti-
dad apreciable de hidrógeno. La cantidad de cloro adiciona-
15 da al catalizador está de preferencia en el orden de 1 a
15 por cien en peso, siendo la cantidad precisa dependiente
del área de superficie como medida por debajo de la tempe-
ratura de absorción de hidrógeno. Se ha comprobado que la
cantidad máxima de cloro que puede ser adicionado sin la
20 formación de cloruro de aluminio libre está relacionada con
el área de superficie y es cerca $3.0-3,5 \times 10^{-4}$ gramos por
metro cuadrado. La cloración máxima es preferida, pero me-
nores cantidades de cloro todavía dan catalizadores activos
y un conveniente orden es, por eso, de 2.0×10^{-4} a $3,5 \times 10^{-4}$
25 gramos por metro cuadrado.

Cualquiera de las formas de alúmina convenientes como
una base para catalizadores reformadores puede ser emplea-
da, pero una forma particular preferida es una derivada de
un hidrato de alúmina precursor en el cual predomina el hi-



drato. Uno conteniendo una proporción mayor de trihidrato beta-alúmina es particularmente conveniente. Un método conveniente de preparar la alúmina es por hidrólisis de un alcoholato de aluminio, por ejemplo isopropóxido de aluminio, en un disolvente hidrocarburo inerte, por ejemplo benceno. La mayor cantidad de cloro tomada por la alúmina, la mayor actividad del catalizador y también como hemos dicho, la cantidad máxima de cloro que puede ser adicionado están en relación con el área de superficie, es deseable que la alúmina tenga una extensa área de superficie, por ejemplo mayor que 250 metros cuadrados por gramo y de preferencia mayor que 300 metros cuadrados por gramo.

Si se desea se puede mezclar con la alúmina una pequeña proporción de uno o varios óxidos refractarios escogidos de los Grupos II a V de la Tabla Periódica. Así la alúmina puede contener sobre el 50 por cien en peso, por ejemplo, de sílice, titanio, berilio, zirconio o magnesia.

El metal hidrogenador es convenientemente incorporado en la alúmina antes del tratamiento con el compuesto que contiene cloro. Cuando se usa un grupo metal platino es también conveniente que esté finamente dispersado como cristalitas muy pequeños en la alúmina, el criterio conveniente del tamaño de los cristales es aquel de que no deben ser detectados por la difracción de los rayos X y que en el tratamiento del compuesto alúmina-grupo metal platino, con benceno a 250 grados centígrados tengan una apreciable absorción química, de preferencia no menor que 0.1 molécula de benceno absorbida por átomo de platino y no menos que 0.03 moléculas de benceno absorbidas por átomo de pala-



20 N

- 10 -

306594

dio. Los detalles de la técnica de la absorción química del benceno han sido publicados en "actes du Deuxieme Congres International de Catalyse" Paris 1960, Volumen 2, página 1.851.

5 Un método conveniente de obtener el grupo metal platino en el requerido estado de subdivisión es adicionar una solución de un compuesto del grupo metal platino a un hidrogel de la alúmina y precipitar el grupo metal platino como un sulfuro, por ejemplo por tratamiento con sulfuro de hidrógeno. El tratamiento del compuesto alúmina-grupo metal platino con el compuesto de cloro es de preferencia dado con el grupo metal platino en estado reducido, y ésto puede convenientemente ser activado por precalentamiento del compuesto con hidrógeno. Cuando el compuesto alúmina-grupo metal platino es tratado con un compuesto de cloro según la presente patente se cree que una porción del cloro tomada es asociada con el grupo metal platino como complejo activo.

15 En algunos casos, la presencia de complejos activos en los catalizadores puede ser demostrada por el desarrollo de colores intensos (naranja-amarillo) en el tratamiento con benceno seco.

25 Una alúmina solamente (después del tratamiento con tetracloruro de carbono) dá un color amarillo con benceno pero éste no persistirá en flujo con nitrógeno seco.

 El platino en alúmina (después del tratamiento con tetracloruro de carbono) no obstante dá un color amarillo estable con benceno) y puede ser almacenado indefinidamente en nitrógeno seco.



306594

Las condiciones de no reducción empleadas para la cloración pueden ser inertes u oxidantes, prefiriéndose las últimas ya que dan catalizadores que pierden actividad más lentamente durante la isomerización a baja temperatura. Un método conveniente de poner en contacto la alúmina es pasar una corriente gaseosa del compuesto de cloro sobre la alúmina ya solo o, de preferencia, en un gas portador que no produzca reducción. Ejemplos de este último gas son el nitrógeno, aire y oxígeno.

Las condiciones de no-reducción son esenciales, ya que las condiciones de reducción tienden a convertir el compuesto de cloro en cloruro de hidrógeno, el cual da un catalizador inactivo. La temperatura para la cloración puede ser de 149-593 grados centígrados. La tendencia a formarse cloruro aluminico libre aumenta con la temperatura y deberá cuidarse, por esto, si se produce cuando se emplean temperaturas elevadas dentro del orden establecido. Puesto que las temperaturas empleadas deben ser normalmente sobre la temperatura de volatilización del cloruro aluminico la formación de cloruro aluminico libre es fácilmente detectada por su aparición en los productos de reacción gaseosos. Cuando se trata un compuesto alúmina-grupo metal platino, deberá cuidarse, también, si se produce para prevenir la formación de complejos volátiles de platino, la tendencia a la formación de tales complejos además se incrementa con el aumento de la temperatura. Cuando los compuestos alúmina-grupo metal platino se tratan la temperatura es de preferencia 149-371 grados centígrados, siendo los compuestos platino en alúmina particularmente tratados a 232-216 grados cen-



306594

tigrados y los compuestos paladio en alúmina a 250-343 grados centígrados. La reacción de cloración es exotérmica y las temperaturas específicas son las temperaturas iniciales empleadas, temperaturas que se elevan a 93,5 grados centígrados pueden obtenerse, pero la elevación de temperatura puede ser controlada a, por ejemplo 10 grados centígrados o temperaturas aproximadas a ésta, como se indica luego.

La proporción de adición del compuesto de cloro es de preferencia tan pequeña como practicable para asegurar una cloración uniforme y para evitar un rápido aumento de temperatura como resultado de la reacción exotérmica. De preferencia la proporción de adición no debe exceder de 1.3 por cien en peso del compuesto de cloro por peso del catalizador por minuto. Si se usa un gas portador la proporción de fluido es de preferencia a lo menos 200 volúmenes por volumen por hora y una proporción conveniente es 200-1000 volúmen por volumen por hora. La presión empleada es convenientemente la atmosférica.

El catalizador activo es susceptible de hidrolisis en presencia de agua y debe ser almacenado bajo condiciones anhidras. Similarmente los materiales empleados en la preparación del catalizador deben también estar libres de agua.

El empleo de los catalizadores para isomerización a baja temperatura según la presente invención, y su preparación es ilustrado por los ejemplos siguientes.

E J E M P L O 1

Preparación del catalizador.

70 mililitros de un compuesto alúmina-platino que comprende 0.57 por cien en peso de platino y 0.81 por cien de



308594

5 cloro en alúmina fueron colocados en un reactor vertical y fué pasada una corriente de nitrógeno seco a flujo descendente a través del reactor. El reactor fué operado a presión atmosférica y la proporción de flujo de nitrógeno fué situada a 200 volúmenes de gas por volumen de catalizador por hora.

La temperatura del catalizador fué rápidamente llevada y mantenida a 300 grados centígrados y el catalizador fué nivelado con nitrógeno durante 12 horas.

10 10 mililitros de tetracloruro de carbono seco fueron entonces adicionados a manera de gotas a la corriente de gas sobre la capa de catalizador, mientras la temperatura fué mantenida a 300 grados centígrados. El tiempo tomado para adicionar el tetracloruro de carbono fué 20 minutos.

15 El catalizador fué finalmente nivelado con gas nitrógeno seco a la misma proporción de flujo, y a la temperatura de 300 grados centígrados, durante 1 hora.

Prueba de actividad

20 El reactor fué operado bajo único paso en condiciones de flujo descendente. El material de carga fué un seco, desulfurado, desaromatizado hexano rebajado de una C_5/C_6 gasolina clara. Como se indica en la tabla siguiente para ciertos periodos de prueba el material de carga contiene uno por cien en peso de tetracloruro de carbono.

25 Los detalles de las condiciones del proceso empleadas y los análisis de gas cromatográfico del material de carga y pruebas periódicas de los productos, se dan en la Tabla siguiente:

Temperatura	grados centígrados	-	132,5	132,5	132,5	149
Presión	Kg. por centímetro cuadrado	-	17,5	17,5	17,5	17,5
Hidrógeno carburo	hidro-proporción mol	-	2.4:1	2.7:1	2.5:1	2.4:1
Tiempo de velocidad del líquido por horas	volu. men/hora	-	0.5	1.0	1.0	2.0
Horas de corriente	alimento		37-40	45-48	60-63	86-89
CCl ₄ en alimento	tanto por cien peso	-	nada	nada	1.0	1.0
<u>Composición</u>						
C ₁ -C ₅ parafinas	tanto por cien peso	3.5	2.5	2.9	2.5	4.0
C ₆ parafinas	" "	88.0	89.5	88.0	91.0	89.5
C ₆ naftenos	" "	8.5	8.0	10.0	6.5	6.5
Total		100	100	100	100	100
<u>C₆ fracción parafina</u>						
2,2-dimetilbutano	tanto por cien peso	11.0	28.0	21.0	26.5	19.5
2,3-dimetilbutano	" "	39.0	40.0	43.0	42.5	42.5
2-metilpentano						
ciclopentano						
3-metilpentano	" "	22.0	19.0	20.5	18.5	21.0
n-hexano	" "	38.0	13.0	15.5	12.5	17.0
Total		100	100	100	100	100

La tabla muestra que a un tiempo de velocidad dado, la



- 15 - 300594

adición de tetracloruro de carbono dá un considerablemente incrementado rendimiento de 2,2-dimetilbutano, y que es posible incrementar el tiempo de velocidad sin afectar aprecia- blemente el rendimiento.

E J E M P L O 2

5 Preparación del catalizador

Cuatro cantidades iguales de un compuesto alúmina-platino que consiste de 0.57 por cien en peso de platino y 0.8 por cien en peso de cloro en alúmina en la forma de 1/16 de pulgada exprimidas, fueron colocadas en reactores de cristal ver- 10 ticales. Un flujo de gas equivalente a un tiempo de velocidad por hora de 500 volúmenes por volumen por hora, fué estable- cido en dirección descendente a través cada reactor, mientras la temperatura del catalizador fué llevada al valor deseado. Donde fué empleado un pretratamiento de hidrógeno, la tempe- 15 ratura del catalizador fué llevada bajo flujo de nitrógeno, y siguió una purga del nitrógeno al tratamiento de hidrógeno. Después del pretratamiento los catalizadores fueron tratados con tetracloruro de carbono el cual fué adicionado a gotas en la corriente de gas portador sobre la capa del catalizador. 20 El flujo del gas portador y la temperatura inicial de trata- miento fueron los mismos que para el pretratamiento. La adi- ción de proporción de tetracloruro de carbono no fué en exce- so de 0.8 gramos de CCl₄ por minuto.

25 Detalles de las condiciones del tratamiento para los cua- tro catalizadores y los respectivos gases portadores emplea- dos se dan en la tabla siguiente:

300504

Catalizador	A	B	C	D
Tipo de gas portador de pretratamiento	Nitrógeno	Aire	Hidrógeno	Hidrógeno
CO ₂ tratamiento	no	Aire	Nitrógeno	Aire
Temperatura de tratamiento	260	260	260	260
Flujo de gas portador	500	500	500	500
COCl ₄ adicionado	25	25	37	32
Contenido de cloro en el catalizador	11.85	11.2	12.15	11.4
Eficacia de cloración	51	49	36	38

Prueba de actividad catalítica

Los cuatro catalizadores descritos fueron examinados para la isomerización a baja temperatura de hexano. El material de carga fué un desulfurado, desaromatizado C₆ rebajado de una gasolina clara y contenía 90 por cien de hexanos y 10 por cien en peso de C₆ naftenos. Antes del proceso, 0.1 por cien en peso de tetracloruro de carbono fué adicionado al material de carga.

Las condiciones de prueba de actividad y los datos de otras pruebas, para cada uno de los catalizadores se dan en la tabla siguiente:



Catalizador	A	B	C	D
<u>Condiciones de la prueba de Actividad</u>				
Temperatura grados centí- grados	:132,5	:132,5	:132,5	:132,5
Presión kg. por cm ²	: 17,5	: 17,5	: 17,5	: 17,5
Proporción mol hidrógeno-hidro- carburo	:2.5:1	:2.5:1	:2.5:1	:2.5:1
Tiempo de veloci- volumen/vo- dad líquido por lumen/hora horas	: 2.0	: 2.0	: 2.0	: 2.0
<u>Resultados de la prueba de Actividad</u>				
Conversión a 20 HOS tanto por cien peso 2,2-dimetilbutano *	: 19	: 20	: 15	: 21
Conversión a 70 HOS tanto por cien peso 2,2-dimetilbutano	: 14	: 16	: -	: -
Material de carga tanto por OCl ₄ contenido cien peso	: 0.1	: 0.1	: 0.1	: 0.1
Cloro fresco con- " tenido "	: 11.85	: 11.2	: 12.5	: 11.4
Cloro gastado con- " tenido "	: 10.4	: 10.25	: 10.65	: 9.9
Alimento operado Kg	: 2.62	: 2.70	: 1.91	: 1.55
Pérdida de cloro en aCl/kg ali- el catalizador mentados	: 0.14	: 0.09	: 0.21	: 0.26

* La actividad del catalizador es medida por el tanto por cien en peso de 2,2-dimetilbutano contenido del producto líquido inestabilizado a unas horas dadas de corriente.

E J E M P L O 3

Este ejemplo muestra el efecto de distintas cantidades, de cloro en la composición del gas reciclado y la actividad catalítica.



- 18 - 3 504

Preparación del catalizador

70 mililitros de un compuesto alúmina-platino, que consiste de 0.57 por cien en peso de platino y 0.81 por cien en peso de cloro en alúmina en la forma de $\frac{1}{16}$ de pulgada exprimidos, fueron tratados de la manera siguiente:

a. el compuesto fué secado durante 16 horas a 260 grados centígrados en un flujo de nitrógeno de 500 volúmenes por volumen por hora.

b. el compuesto fué reducido en hidrógeno durante 2 horas bajo temperatura similar y condiciones de flujo de gas

c. el hidrógeno fué disipado del sistema por purga con nitrógeno.

d. el compuesto fué entonces tratado con 25 gramos de tetracloruro de carbono sobre 2 horas empleando 500 volúmenes por volumen por hora de flujo de aire como gas portador, siendo el aire burbujeado a través de un tetracloruro de carbono saturado. La temperatura inicial del compuesto fué 260 grados centígrados, y el tratamiento de CCl_4 ocasionó una elevación de temperatura de 4,5 grados centígrados. Al cabo de 2 horas, 5,6 gramos de CCl_4 han sido recuperados de los gases efluyentes, y por eso el CCl_4 neto del tratamiento fué 36 por cien en peso.

e. cuando el CCl_4 del tratamiento fué detenido, la temperatura del catalizador fué elevada en 38 grados centígrados aproximadamente a etapas hasta los 482,5 grados centígrados bajo un flujo de aire de 500 volúmenes por volumen por hora. Después de 2 horas de tratamiento de aire a 482,5 grados centígrados, el catalizador fué enfriado a 132,5 grados centígrados bajo flujo de aire.



Prueba de actividad

Las condiciones empleadas en el procedimiento fueron 132,5 grados centígrados.

17,5 kilogramos por centímetro cuadrado (hidrógeno)

5 Proporción mol 2.5:1 H₂:HC

tiempo de velocidad 1.0 volumen por volumen por hora
operación fase vapor.

10 Se empleo gas hidrógeno reciclado, los ejemplos de equilibrio de gas reciclado se tomaron a cada nivel de CCl₄ adicionado al material de carga. Un "balance" de cloro" fué tomado a cada nivel de CCl₄, siendo los resultados dados seguidamente junto con las conversiones a 2,2 dimetilbutano.

Den- tro	Conver- sión de una vez	Equilibrio del gas reciclado			Fuera		
Cl tan- to por cien peso (co- mo CCl ₄)	de paso a 2,2-di- metil- butano	HCl tanto por cien mol	HCl tanto por cien peso mol	H ₂ HO ² propor- ción	Presión parcial de hi- drógeno	Cl tan- to por cien ino- gánico	Cl tan- to por cien orgá- nico
0.46	25	2	27	2.45:1	188 psia	0.4	0.025
0.92	29	4	43	2.4:1	187 psia	0.77	0.075
1.84	26.5	7.5	60	2.32:1	185 psia	1.5	-

Esto muestra una próxima relación lineal entre el nivel de CCl₄ en el material de carga y la concentración mol de HCl en el gas reciclado. Los contenidos de cloro del producto muestran que, en todos los casos sobre 80 por cien en peso del CCl₄ es convertido a HCl (Cl inorgánico) pero el nivel de CCl₄ no convertido (el orgánico) se eleva con el incremento de CCl₄ consumido.

300504

El análisis del equilibrio del gas reciclado muestra como la alteración en la proporción de reciclo debe ser necesaria para mantener una presión parcial constante de hidrógeno.

Ejemplo 4

5 Estos ejemplos muestran el efecto de adición de Cloro cuando el material de carga contiene aromáticos u olefinas.

10 El catalizador y condiciones del proceso fueron las mismas que las del Ejemplo 3 excepto que en el caso de material de carga conteniendo aromático el tiempo de velocidad fué 2 volúmenes por volumen por hora.

15 La siguiente tabla dá los resultados con un material de carga que contiene aromático, y muestra que el desnivel de actividad cuando está presente benceno en el material de carga es marcadamente reducido cuando se adiciona tetracloruro de carbono.

CCl ₄ adición	Benceno en la provisión	Conversión a 2,2-dimetilbutano	Inicial	a 20 HOS
Nada	Nada	19	18	
Nada	1.0	11	8	
0.1	Nada	19	19	
0.1	1.0	17	16	

La siguiente tabla dá los resultados con un alimento que contiene olefina, y muestra que sobre el 1 por cien en



- 21 - 300594

peso de hexano-1 en el material de carga puede ser tolerado sin pérdida apreciable de la actividad del catalizador cuando se adiciona tetracloruro de carbono.

: OCl_4 en	: Hexano-1:	: Bromo ali-:	: HOS	: Conversión:
: alimento	: en alimen-:	: mentado	:	: tanto por
: tanto por	: to tanto	: N_2	:	: cien peso
: cien peso	: por cien	:	:	: 22 DMB
:	: peso	:	:	:
: 0.1	: Nada	: 0.14	: 0.40	: 28
: 0.1	: 0.5	: 0.86	: 40—100	: 28
: 0.1	: 1.0	: -	: 100—140	: 26

N O T A

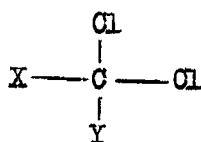
Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación exclusiva de:

5

1.- Un procedimiento para la isomerización de C_4 e hidrocarburos parafínicos superiores, que hierven en el orden que hierven las gasolinas, que comprende el contacto de los hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno y un material que contiene cloro, el cual es cloruro de hidrógeno o un compuesto descomponible a cloruro de hidrógeno bajo las condiciones de isomerización, a una temperatura más baja de 204 grados centígrados con un catalizador preparado colocando en contacto una alúmina conteniendo

10

15





000004

(en la cual X e Y puede ser lo mismo o diferente y escogido de H, Cl, Br, F, o SCl, o donde X e Y juntas pueden ser O o S) bajo condiciones de no-reducción y a una temperatura tal que el cloro es tomado por la alúmina sin producir cloruro aluminico libre.

2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que el material que contiene cloro es un compuesto de cloro combinado con uno o más de los elementos, carbono, hidrógeno u oxígeno.

3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 2, caracterizado por el hecho de que el material que contiene cloro es un derivado cloro sustituido de un hidrocarburo, de preferencia un hidrocarburo alifático C_1-C_4 .

4.- Un procedimiento, tal como el especificado en 3, caracterizado por el hecho de que el material que contiene cloro es tetracloruro de carbono.

5.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el material que contiene cloro es adicionado al material de carga.

6.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el material que contiene cloro es adicionado en una cantidad de 0.01 a 5 por cien en peso de cloro por peso de material de carga.

7.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la temperatura de isomerización es de 10 a 205 grados centígrados aproximadamente, de preferencia

20 N



66 a 177 grados centígrados, aproximadamente.

8.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que la presión de isomerización es de la atmosférica a la de 140 kilogramos por centímetro cuadrado, el tiempo de velocidad es de 0.05 a 10 volúmenes por volumen por hora y la proporción mol hidrógeno: hidrocarburo de 0.01 a 20 : 1.

9.- Un procedimiento, tal como el especificado en 8, caracterizado por el hecho de que la presión de isomerización es de 15,75 kilogramos por centímetro cuadrado a 70 kilogramos por centímetro cuadrado, el tiempo de velocidad de 0.2 a 5 volúmenes por volumen por hora y la proporción mol hidrógeno: hidrocarburo de 1.5 a 15:1.

10.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene una pequeña proporción de un metal o compuesto de metal que tiene actividad hidrogenadora escogido de los Grupos VIa o VIII de la Tabla Periódica.

11.- Un procedimiento, tal como el especificado en 10, caracterizado por el hecho de que el metal es un metal del grupo platino.

12.- Un procedimiento, tal como el especificado en 11 caracterizado por el hecho de que el metal del grupo platino es el platino o paladio.

13.- Un procedimiento, tal como el especificado en 11 o 12, caracterizado por el hecho de que la cantidad de metal

20 NOV



- 24 -

300504

es de 0.01 a 5 por cien en peso, de preferencia 0.1 a 2 por cien en peso.

5 14.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene de 1 a 15 por cien en peso de cloro.

15.- "Un procedimiento para la isomerización de C_4 e hidrocarburos parafínicos superiores que hierven en el orden de las gasolinas".

Consta la presente memoria descriptiva de veinticuatro hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 20 de Noviembre de 1964.

P. p. de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,

J. BONET DEL RIO
P. R.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J. Bonet del Rio', written in a cursive style. It is located below the typed name and initials.