

19 JUL 1965

P- 29.485

P 5956 Sp.



314832

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE ACIDO HEXAFLUORO
ANTIMONICO"

La presente invención se refiere a un procedimiento
para preparar un catalizador de ácido hexafluoroantimónico,
adecuado para la conversión de hidrocarburos, y a catalizado-
res obtenidos por este procedimiento, así como a un procedimien-
to para convertir hidrocarburos con ayuda de los catalizadores
5 así obtenidos, y a los productos de este último procedimiento.

El uso de catalizadores de ácido hexafluoroantimóni-
co para la conversión de hidrocarburos se describe en las Me -
morias descriptivas de las patentes británicas 981.311 y
10 984.711. Estos catalizadores poseen una actividad excepcional -



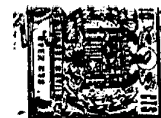
mente alta, como resultado de lo cual se pueden realizar di-
versas conversiones de hidrocarburos mas rapidamente y/o a
menores temperaturas de reaccion que lo que ha sido posible
hasta ahora. Las bajas temperaturas son particularmente ven-
5 tajosas en la isomerizacion de hidrocarburos parafinicos,
debido a que el equilibrio termodinamico es mas favorable a
medida que es menor la temperatura aplicada. Sin embargo,
constituye un cierto inconveniente el hecho de que el aci-
do hexafluoroantimonico es un acido muy fuerte, de forma que
10 la aplicacion de este catalizador en escala tecnica requiere
precauciones especiales.

Se ha descubierto ahora que este inconveniente no
se presenta de forma sustancial si el acido hexafluoroanti-
mónico está soportado sobre un soporte o vehiculo sólido
15 inerte. El catalizador es entonces sustancialmente no corro-
sivo para los materiales usuales de construccion y, además,
es muy facil de manipular.

Por tanto, la presente invencion se refiere a un
procedimiento para preparar un catalizador de acido hexa-
20 fluoroantimonico, adecuado para la conversion catalitica de
hidrocarburos, el cual procedimiento se caracteriza por el
hecho de que el acido hexafluoroantimonico se deposita so-
bre un soporte sólido que es al menos sustancialmente iner-
te respecto al acido hexafluoroantimonico.

25 Por acido hexafluoroantimonico se debe entender,
en la presente memoria, el propio acido, asi como el acido
en el que el atomo de hidrogeno ha sido reemplazado por un
grupo alcoholilo o grupo cicloalcoholilo, y mezclas de estos ma-
teriales.

30 Al decir que el material soporte es al menos sus-



tancialmente inerte se quiere decir que este material no reacciona con el ácido hexafluoroantimónico, al menos sustancialmente; bajo las condiciones de reacción, sólo se debe desactivar, por reacción con el soporte, una cantidad del material catalítico activo presente en el soporte que sea preferiblemente menor que 0,1% en peso por hora, y preferiblemente menor que 0,01% en peso por hora.

Como materiales de soporte inertes se pueden elegir, en principio, metales, aleaciones y sales, así como materiales sintéticos (polímeros, copolímeros y similares). Son materiales muy adecuados el platino y el aluminio; como aleaciones preferidas se pueden mencionar las aleaciones de platino/oro, níquel/molibdeno, níquel/wolframio y aluminio/magnesio, y como materiales sintéticos preferidos el polietileno, politrifluorocloroetano, politetrafluoroetano, copolímeros de tetrafluoroetano y hexafluoropropeno, así como los llamados polímeros modificados. Las sales preferidas que se pueden usar son el trifluoruro de antimonio y el trifluoruro de aluminio. Desde luego, también se pueden usar mezclas de estos y/o otros materiales inertes.

Entre los soportes inertes se incluyen también los materiales o composiciones sólidas que, como tales, no necesitan ser inertes, pero que se han revestido con un material inerte. Esto puede ser preferible en muchos casos, puesto que al realizar conversiones de hidrocarburos es generalmente ventajoso soportar el ácido hexafluoroantimónico sobre un soporte poroso, con el fin de proporcionar a los hidrocarburos que se han de convertir un área grande de contacto con el catalizador. Dado que muchos materiales que son inertes por sí mismos no son porosos y, por tanto, tendrían que ser



tratados especialmente para comunicarles la deseada estructura porosa, como norma será más fácil aplicar tales materiales inertes, en forma de revestimiento, sobre materiales o composiciones que tienen por sí mismos la estructura porosa deseada, o que la pueden adquirir fácilmente. También es ventajosa la aplicación de sólo un revestimiento de material inerte si se ha de emplear un material inerte relativamente caro.

Como materiales o composiciones de estructura porosa, a los que se puede aplicar un revestimiento de material inerte, se pueden usar los diversos tipos de soporte que se aplican generalmente en la preparación de catalizadores sólidos. Son ejemplos de alúmina, sílice, sílice/alúmina, sílice/óxido de magnesio y composiciones de los mismos con óxido de cromo, óxido de boro y óxido de circonio. Se pueden aplicar además materiales que se presentan en la naturaleza, tales como bauxita, caolín, bentonita y tierra de diatomeas, sometidos, si se desea, a un pretratamiento con ácido.

La preparación de soportes inertes revestidos se puede ilustrar mediante las siguientes realizaciones.

Una alúmina del comercio que para mayor conveniencia tiene un área superficial específica de aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y que, si es necesario, se puede haber reducido a un tamaño de partícula deseado por molienda o tamizado, se empapa con una solución acuosa de fluoruro de aluminio que contiene ácido fluorhídrico; después se evapora el líquido, formándose así un revestimiento de fluoruro de aluminio sobre la superficie de alúmina. El soporte así obtenido ha quedado inerte respecto al ácido hexafluoroantimónico. Si se desea, se puede repetir el tratamiento con el fin de asegurar que el revestimiento de fluoruro de aluminio es lo su



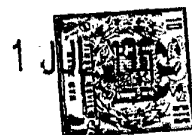
ficientemente espeso.

Otra forma de revestir alúmina con fluoruro de aluminio consiste en tratar la alúmina con ácido fluorhídrico gaseoso y/o acuoso.

5 Otro método para aplicar un revestimiento inerte protector consiste en empapar alúmina o algún material sólido poroso análogo, con una solución de trifluoruro de antimonio en, por ejemplo, metanol, tras lo cual se evapora el metanol por calentamiento, o de otra forma.

10 Como norma, el área superficial específica del material poroso disminuye ligeramente como resultado de tales tratamientos; sin embargo, según los métodos anteriores se preparan de forma sencilla soportes inertes que aún tienen un área superficial específica de al menos $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Para mayor conveniencia, se aplican soportes inertes acabados que
15 tienen un área superficial comprendida entre 20 y $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro mayor que 10 \AA y preferiblemente comprendido entre 100 y 1000 \AA .

Los catalizadores acabados se obtienen finalmente
20 aplicando ácido hexafluoroantimónico al soporte inerte, tal como se ha definido antes. Esto implica el que, en particular, los materiales que comprenden alúmina, es decir, la propia alúmina y las composiciones que contienen alúmina, son adecuados como materiales porosos a los que se proporciona
25 un revestimiento; ya que, si en algún punto no se hubiera formado el revestimiento protector sobre tal material, esto no tendrá efectos adversos, dado que durante la preparación del catalizador acabado, por aplicación de ácido hexafluoroantimónico al soporte, se formará fluoruro de aluminio
30 inerte en tales puntos, por reacción del óxido de aluminio,



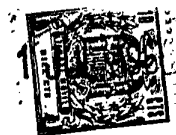
no revestido, con el ácido, de manera que, después de todo, el soporte estará de todas formas provisto de un revestimiento inerte.

5 El ácido hexafluoroantimónico se puede aplicar al soporte como tal, pero también por tratamiento con una solución del ácido hexafluoroantimónico, tal como se ha definido antes. En este tratamiento se puede usar como disolvente (por impregnación o de otra forma) ácido fluorhídrico líquido u otro diluyente inerte de baja viscosidad. Si se desea, el diluyente usado se puede eliminar después por evaporación, o de otra forma. El uso de ácido hexafluoroantimónico en forma diluída evita la descomposición del ácido y/o daño a la superficie del soporte como consecuencia del calor de adsorción.

15 Se puede aplicar un exceso de ácido hexafluoroantimónico, que después se elimina. Sin embargo, también se puede añadir sólo una cantidad de ácido hexafluoroantimónico tal que el material conserve un aspecto seco. La cantidad de ácido necesario para este fin depende del área superficial específica y de la estructura del soporte. Preferiblemente, se emplean de 0,1 a 20 mg de ácido hexafluoroantimónico, tal como se ha definido antes, por m^2 de área superficial del soporte.

25 El tamaño de partícula de los presentes catalizadores puede variar entre límites amplios; está determinado principalmente por la forma en que se hayan de realizar las conversiones de hidrocarburos, es decir, en lecho catalítico fijo o móvil, o con un catalizador fluidizado; el uso de lecho catalítico fijo es ventajoso en aquellos casos (tales como la isomerización de hidrocarburos parafínicos de bajo

30



peso molecular) en que se pretende alcanzar la mayor aproximación posible al equilibrio termodinámico, ya que el uso de un lecho catalítico fijo evita el llamado "mezclado de retroceso" que se presenta con el catalizador fluidizado y también en los sistemas líquidos, como resultado de lo cual es más difícil la aproximación al equilibrio.

Como ya se ha indicado, el catalizador de ácido hexafluoroantimónico se puede emplear tanto en forma del propio ácido (HSbF_6) como en la forma en que el átomo de hidrógeno del ácido ha sido reemplazado por un grupo alcohol o cicloalcohol (RSbF_6); en muchos casos, la actividad inicial del catalizador en forma RSbF_6 es mayor que la del catalizador en la forma HSbF_6 .

La preparación del ácido en forma RSbF_6 puede tener lugar por cualquier síntesis conocida en la química orgánica. La reacción se efectúa preferiblemente poniendo HSbF_6 en contacto con un hidrocarburo adecuado, a temperatura ambiente. Los hidrocarburos particularmente adecuados para este fin son los hidrocarburos cíclicos saturados (naftenos), tal como metilciclopentano, ciclohexano y/o metilciclohexano. La preparación se puede realizar también in situ, por ejemplo pasando hidrocarburos nafténicos sobre un soporte ya impregnado con ácido hexafluoroantimónico (HSbF_6). Desde luego, las conversiones de hidrocarburos se pueden realizar también con una mezcla de las dos formas del catalizador.

Como ya se ha mencionado, los presentes catalizadores soportados sobre soportes son sustancialmente no corrosivos para los materiales usuales de construcción, lo que es muy sorprendente y, además, muy ventajoso, ya que ahora no



se necesita usar reactores de materiales caros resistentes a la corrosión, sino que bastará con los grados normales de acero.

5 Respecto a las conversiones de hidrocarburos de la presente invención, se puede efectuar cualquier tipo de conversión que pueda tener lugar bajo la influencia de catalizadores Friedel-Crafts, especialmente la isomerización, alcohilación y polimerización. Son materiales adecuados de
10 partida los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono en la molécula, o las mezclas de los mismos.

 Como materiales alifáticos de partida para la isomerización se usan preferiblemente hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular, no ramificados y/o ligeramente
15 ramificados, que tienen de 5 a 7 átomos de carbono en la molécula, tal como n-pentano, n-hexano, metilpentanos, n-heptano y metilhexanos, o mezclas de los mismos. Son ejemplos de mezclas técnicas adecuadas de hidrocarburos las fracciones de bajo punto de ebullición de aceite hidrocarbonado que
20 se han obtenido por destilación simple, tal como las llamadas "cabezas" y fracciones de nafta ligera de que se dispone en muchas refinerías en grandes cantidades.

 Cuando se usan mezclas técnicas como material de partida, es aconsejable, con el fin de obtener resultados
25 óptimos, someterlas a un pretratamiento con el fin de eliminar componentes perjudiciales. Son ejemplos de componentes inconvenientes en la isomerización de parafinas los compuestos insaturados, en particular los alcadienos, así como el benceno, agua y compuestos de azufre. La mayoría de estos
30 compuestos, tal como los alcadienos, benceno y compuestos



de azufre, se pueden eliminar de forma fácil por hidrogenación, o tratando el material de partida con catalizador gasado de ácido hexafluoroantimónico.

5 Como ya se ha mencionado, el presente catalizador posee una actividad excepcionalmente alta. Esto constituye una ventaja especial en la isomerización de hidrocarburos parafínicos, ya que, como resultado, se puede efectuar la reacción a temperaturas relativamente bajas, en las que el equilibrio es particularmente favorable. Las temperaturas a
10 las que se efectúa la isomerización están comprendidas, para mayor conveniencia, entre -10 y $+ 60^{\circ}\text{C}$, y preferiblemente entre 10 y 50°C .

La velocidad de la reacción de isomerización se puede hacer aumentar de manera apreciable efectuándola en presencia de isobutano, que no participa en la reacción, y que
15 se encuentra sin modificar en la mezcla de reacción.

Como materiales alicíclicos de partida para la isomerización se pueden mencionar los hidrocarburos cíclicos saturados, tales como, por ejemplo, metilciclopentano, dimetilciclopentanos y etilciclohexano.
20

Como materiales aromáticos de partida para la isomerización se pueden usar, en general, todos los hidrocarburos aromáticos polialcohólicos isomerizables; como ejemplo preferido se pueden mencionar los xilenos.

25 Respecto a la alcoholación se puede mencionar la de alcanos con alquenos, para mayor ventaja la del isobutano con eteno, reacción que, cuando se emplea el presente catalizador, transcurre a gran velocidad incluso a temperaturas menores de 0°C .

30 La desactivación gradual del catalizador, que pue-



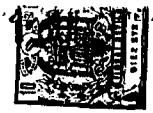
de suceder cuando se realizan las diversas conversiones, como resultado de la formación de ligeras cantidades de productos inconvenientes de polimerización, se puede suprimir con eficacia efectuando estas conversiones en presencia de hidrógeno. Como norma, bastará con de 1 a 3% en moles de hidrógeno, calculado sobre el material de partida. El hidrógeno se puede introducir en el reactor como gas o, por ejemplo, se puede disolver también en el material de partida, completa o parcialmente; en el último caso, la cantidad deseada se puede controlar ajustando la presión parcial de hidrógeno.

La presente invención se aclara más mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador de la forma siguiente. Se agitaron durante 10 min 12,1 partes en peso de ácido hexafluoroantimónico (HSbF_6) con un exceso de metilciclopentano, con el fin de convertir el ácido en la forma R ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SbF}_6$); en este tratamiento se absorbieron 2,35 partes en peso de metilciclopentano, tras lo cual se separó el resto, que no se había absorbido. Con el hexafluoroantimonato de metilciclopentilo así preparado se impregnaron 21 partes en peso de fluoruro de aluminio poroso (tamaño de partícula de 0,3 a 0,6 mm).

El catalizador de ácido hexafluoroantimónico así obtenido, que tenía un aspecto seco, se introdujo después en un reactor tubular de acero normal de construcción. Se hizo pasar continuamente sobre el catalizador, a una temperatura de reacción de 25°C y una velocidad espacial de 1 g de pentano por g de catalizador y por hora, n-pentano que



contenia 3% en peso de metilciclopentano, y que se había saturado antes con hidrógeno a una presión de 10 atm. abs.

Los grados de isomerización conseguidos en diversos momentos durante el experimento continuo fué tal como sigue:

5

Horas de experimento	Contenido de isopentano en la fracción pentano del producto de reacción, % en peso
1-2	75,6
2-3	79,2
3-4	78,2
4-5	78,9
15-18	78,4
19-22	78,8

10

15

Se observa que a 25°C el equilibrio n-pentano/isopentano está en el 85% en peso de isopentano. Por tanto, durante la 19ª y hasta e incluso la 22ª hora de experimento, la conversión de n-pentano fué:

$$\frac{78,8}{85} \times 100\% = 93\% \text{ de la conversión teóricamente posible.}$$

20

Ejemplo 2

El material de partida para la preparación del catalizador fué una alúmina amorfa, adecuada para su aplicación en lecho fluidizado, que tenía un área superficial específica de 290 m²/g y un diámetro medio de poro de 70 Å.

25

200 partes en peso de este material se empaparon con una solución acuosa de ácido fluorhídrico que contenía 16 partes en peso de HF. La alúmina así tratada se secó después durante 64 horas a 95°C, y después se calcinó durante 2 horas a 700°C.

30



Se sintetizó hexafluoroantimonato de metilciclo-
pentilo agitando una mezcla de 258 partes en peso de penta-
fluoruro de antimonio y 20 partes en peso de ácido fluor-
hídrico anhidro con 200 partes en peso de metilciclopenta-
5 no, durante 10 min. En este tratamiento se absorbieron en
la fase ácida 57 partes en peso del metilciclopentano; el
resto de la fase hidrocarbonada se separó.

Se impregnaron 150 partes en peso de la alúmina
fluorada con 70 partes en peso del hexafluoroantimonato de
10 metilciclopentilo.

Con el catalizador así obtenido, que tenía un as-
pecto seco, se hizo un experimento de isomerización en un
reactor formado por un depósito con agitación. Para este
fín, el reactor se llenó con 378 partes en peso de una frac-
15 ción de n-pentano que contenía 10 partes en peso de metil-
ciclopentano y 200 partes en peso del catalizador antes men-
cionado. Después se aplicó agitación, a una presión de hi-
drógeno de 2 atm, abs. y temperatura de 24°C, y después de
cada período de 15 min se determinó el contenido de isopen-
20 tano en el producto de reacción. Los resultados se tabulan
a continuación.

Tiempo de reacción, min	0	15	30	45	60
% en peso de n-C ₅ en la frac- ción C ₅	100	79,1	64,3	52,2	43,6
25 % en peso de iso-C ₅ en la fracción C ₅	0	20,9	35,7	47,5	56,4

Estos resultados muestran que el catalizador posee
una excelente actividad para la isomerización de n-parafinas.

Se observa que cuando se impregnó alúmina no fluo-
30 rada con hexafluoroantimonato de metilciclopentilo, de la for



ma antes descrita, tuvo lugar una generación de calor muy fuerte, lo que tuvo como consecuencia alguna formación de depósitos de coque, formado a partir de los radicales alcohol presentes; además, sustancialmente todo el antimonato originalmente presente había reaccionado con la alúmina, de forma que ya no quedaba material catalítico activo. Por tanto, la alúmina así tratada no poseía actividad para isomerización.

Ejemplo 3

10

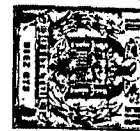
20 partes en peso de alúmina del comercio, que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 0,3 y 0,6 mm., un área superficial específica de $180 \text{ m}^2/\text{g}$, y un diámetro medio de poro de 140 \AA , se calcinaron durante 2 horas a 700°C , y luego se empaparon con una solución de 30 partes en peso de trifluoruro de antimonio en metanol. Después se secó a vacío la alúmina impregnada, durante 3 horas a 100°C . Debido a este tratamiento se formó sobre la alúmina una capa delgada de trifluoruro de antimonio inerte. Después se impregnó el soporte, ahora inerte, con 16,7 partes en peso de hexafluoroantimonato de metilciclopentilo. El catalizador así obtenido, que tenía un aspecto seco, se usó para la isomerización de n-pentano y mostró una actividad similar a la del catalizador empleado según el Ejemplo 2.

25

Ejemplo 4

Una alúmina del comercio, que tenía un tamaño de partícula de 0,3 a 0,6 mm, un área superficial específica de $180 \text{ m}^2/\text{g}$, y un diámetro medio de poro de 140 \AA , se calcinó durante 2 horas a 700°C , y 15 partes en peso de la misma

30



se impregnaron a temperatura ambiente con una solución acuosa de fluoruro de aluminio, que se había preparado haciendo reaccionar 1,1 partes en peso de hoja de aluminio (99,9% de pureza), en forma de virutas, con una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 15%. Se añadió un pequeño exceso de ácido fluorhídrico respecto a la cantidad teóricamente necesaria para la formación de trifluoruro de aluminio. La alumina impregnada con solución de fluoruro de aluminio se secó a vacío durante 2 horas a 100°C, y después se calcinó durante 2 horas a 700°C.

El soporte inerte así obtenido, que ahora tenía un área superficial específica de 120 m²/g y un volumen de poros de 0,39 ml/g, se impregnó finalmente con 16,1 partes en peso de hexafluoroantimonato de metilciclopentilo. El catalizador obtenido, que tenía un aspecto seco, se usó para la isomerización de n-pentano, y mostró una actividad similar a la del catalizador empleado según el Ejemplo 2.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 3 de Julio de 1.964, bajo el número 64-07565, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

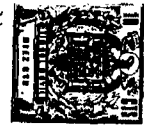
25

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

30

1.- Procedimiento para preparar un catalizador de

314832



ácido hexafluoroantimónico, adecuado para la conversión catalítica de hidrocarburos, caracterizado porque el ácido hexafluoroantimónico, tal como se ha definido antes, se deposita sobre un soporte sólido que es al menos sustancialmente inerte respecto al ácido hexafluoroantimónico.

5
2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque bajo las condiciones de reacción sólo se desactiva, por reacción con el soporte, menos del 0,1% en peso, por hora, del material catalítico activo presente sobre el soporte.

10
3.- Procedimiento según el punto 2, caracterizado porque bajo las condiciones de reacción sólo se desactiva, por reacción con el soporte, menos del 0,01% en peso, por hora, del material catalítico activo presente sobre el soporte.

15
4.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende platino.

20
5.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende aluminio.

6.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende una aleación platino/oro.

25
7.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende una aleación níquel/molibdeno.

30
8.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende una aleación níquel/wolframio.



9.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende una aleación aluminio/magnesio.

5 10.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende polietileno.

11.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende politrifluorocloroetano.

10 12.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende politetrafluoroetano.

15 13.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende un copolímero de tetrafluoroetano y hexafluoropropeno.

14.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende un polímero modificado.

20 15.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende trifluoruro de antimonio.

25 16.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el material de soporte inerte comprende trifluoruro de aluminio.

17.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el soporte comprende un material sólido revestido con un material inerte.

30 18.- Procedimiento según el punto 17, caracterizado porque dicho material sólido, como tal, no es inerte.



19.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el soporte tiene estructura porosa.

5 20.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el soporte comprende alúmina porosa revestida con trifluoruro de antimonio.

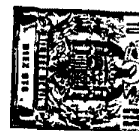
10 21.- Procedimiento según el punto 20, caracterizado porque un material que comprende alúmina porosa en partículas se empapa con una solución de trifluoruro de antimonio en metanol, separándose cualquier exceso de líquido, y eliminándose del material impregnado, por evaporación, el líquido restante.

15 22.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el soporte comprende alúmina porosa revestida con trifluoruro de aluminio.

20 23.- Procedimiento según el punto 22, caracterizado porque un material que comprende alúmina porosa en partículas se empapa con una solución acuosa de fluoruro de aluminio que contiene ácido fluorhídrico, separándose cualquier exceso de líquido, y eliminándose del material impregnado, por evaporación, el líquido restante.

25 24.- Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el soporte inerte tiene un área superficial específica comprendida entre 20 y 200 m²/g, y un diámetro de poro comprendido entre 100 y 1000 Å, y porque se emplea, por m² de área superficial del soporte, una cantidad media de 0,1 a 20 mg de ácido hexafluoroantimónico, tal como se ha definido antes.

30 25.- Procedimiento para la conversión catalítica de hidrocarburos, caracterizado porque la conversión se efectúa



con ayuda de un catalizador preparado por el procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 24.

5 26.- Procedimiento según el punto 25, caracterizado porque la conversión de hidrocarburos comprende la isomerización de hidrocarburos parafínicos, como máximo sólo ligeramente ramificados, que tienen de 5 a 7 átomos de carbono en la molécula.

10 27.- Procedimiento según el punto 26, caracterizado porque la isomerización se efectúa a temperatura comprendida entre -10 y $+60^{\circ}\text{C}$.

28.- Procedimiento según el punto 27, caracterizado porque la isomerización se efectúa a temperatura comprendida entre 10 y 50°C .

15 29.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 25, a 28, caracterizado porque la conversión de hidrocarburos comprende la isomerización de hidrocarburos aromáticos polialcohólicos.

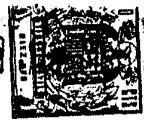
20 30.- Procedimiento según el punto 29, caracterizado porque la conversión de hidrocarburos comprende la isomerización de xilenos.

31.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 25 a 30, caracterizado porque la conversión de hidrocarburos comprende la alcoholación de alcanos con alquenos.

25 32.- Procedimiento según el punto 31, caracterizado porque la conversión de hidrocarburos comprende la alcoholación de isobutano con eteno.

33.- Procedimiento para preparar un catalizador de ácido hexafluoroantimónico.

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



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

Madrid,

JUN 1965
Alberto de Elizaola
Por Poderes
[Handwritten signature]

314832

PPR.

[Handwritten initials]