



319050

P - 30.514

Case 1091

DIC 1965

319050

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE DE INVENCION

formulada el 29 de octubre de 1.965, con el nº 319.050

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 2,3-DIMETILBUTANO"

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir 2,3-dimetilbutano, por un nuevo procedimiento de isomerización selectiva, a partir de un material de partida que comprende neohexano (2,2-dimetilbutano).

5

La producción de hidrocarburos parafínicos de cadena muy ramificada que tienen propiedades antidetonantes y, por tanto, son adecuados para su uso en combustibles de automóviles y aviación, tiene considerable importancia en la industria de refinación de petróleo. Además, la intro-



ducción de motores de automóviles de gran relación de compresión ha exigido el uso de combustibles muy antidetonantes en estos motores, para obtener la máxima potencia. Por tanto, la demanda de combustibles de índice de octano cada vez mayor ha conducido a la necesidad de disponer de mayores cantidades de hidrocarburos parafínicos de cadena muy ramificada, que tienen valor como antidetonantes. Una fuente conveniente de tales hidrocarburos parafínicos de cadena muy ramificada es la isomerización catalítica de hidrocarburos parafínicos de cadena menos ramificada. El n-butano, n-pentano y n-hexano han sido isomerizados a isobutano, isopentano y diversos productos de la fracción del hexano, respectivamente, por diversos procedimientos de la técnica anterior, usando fase tanto líquida como vapor. Sin embargo, es bien sabido en el ramo que este craqueo aumenta al aumentar el peso molecular del reaccionante hidrocarbonado. Por tanto, un procedimiento para isomerizar neohexano es particularmente atractivo cuando se observa que el neohexano se puede convertir, por isomerización selectiva adecuada, en una fracción hidrocarbonada muy antidetonante. Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que producirá 2,3-dimetilbutano, hidrocarburo parafínico que tiene gran índice de octano.

Los procedimientos de la técnica anterior para isomerizar hidrocarburos saturados han mostrado la utilización de diversos agentes catalíticos para acelerar la deseada redistribución molecular, bajo las condiciones elegidas. Generalmente, los agentes catalíticos usados han comprendido haluros metálicos tales como cloruro de aluminio y bromuro de aluminio, que se activaban añadiendo al mismo el haluro

319050



de hidrógeno correspondiente. Estos agentes catalíticos son muy activos, y efectúan grandes conversiones por paso. Sin embargo, esta gran actividad está acompañada por muchas desventajas. Una de las desventajas más significativa es el hecho de que estos materiales catalíticos inducen reacciones de descomposición. Estas reacciones de descomposición son particularmente perjudiciales para la economía global de un procedimiento de isomerización, ya que provocan la pérdida de una parte del material de carga, y aumentan el consumo de catalizador por reacción del material fragmentario resultante con el agente catalítico, formando materiales del tipo de lodos. El procedimiento de la presente invención supera estas desventajas utilizando catalizadores más recientemente desarrollados, y tiene como resultado, por una reacción de isomerización selectiva, la producción de 2,3-dimetilbutano. Como se ha dicho antes, el procedimiento de la presente invención se orienta a la isomerización selectiva del neohexano. El neohexano (2,2-dimetilbutano) tiene un punto de ebullición de 49,7°C, un índice de octano F-1 sin mezcla igual a 92,3, y un índice de octano con plomo (F-1 + 3 cc de tetraetil-plomo) igual a 104,0. Se puede preparar por alcoholación térmica de isobutano con etileno. El 2,2-dimetilbutano deseado tiene un punto de ebullición de 59,0°C, un índice de octano F-1 sin mezcla igual a 103,5, y un índice de octano con plomo (F-1 + 3 cc de tetraetil-plomo) mayor de 120.

Se ha hallado que bajo condiciones de isomerización selectiva para baja conversión por paso de neohexano, el 2,3-dimetilbutano es el producto primordial de la reacción de isomerización, y la formación de este producto primor-



dial tiene lugar mediante una reacción relativamente rápida, mientras que la posterior conversión del 2,3-dimetilbutano en 2-metilpentano y 3-metilpentano es considerablemente más lenta. Como resultado, por selección única del catalizador de isomerización y condiciones de funcionamiento de la isomerización selectiva, de forma que se mantengan conversiones por paso relativamente bajas, se pueden obtener rendimientos de 2,3-dimetilbutano mayores que aquellos que corresponden a los rendimientos globales de equilibrio, aunque, desde luego, la relación de equilibrio entre 2,3-dimetilbutano y neohexano no es superada nunca, y nunca se alcanza el equilibrio del 2,3-dimetilbutano con los isómeros menos ramificados.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para producir 2,3-dimetilbutano, que comprende isomerizar neohexano a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100 y aproximadamente 500°C, una presión de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 150 atm, y una velocidad espacial horaria del líquido de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, en presencia de un catalizador que consta de un soporte, una función que actúa como ácido, y un metal seleccionado de los grupos VI B y VIII de la Tabla periódica, y eligiendo las condiciones de la reacción de forma que se limite a menos de aproximadamente 25% en moles la conversión por paso del neohexano.

El limpio carácter de esta reacción de isomerización selectiva se puede ilustrar por los siguientes datos:

319050

TABLA 1

	<u>% en moles de neohexano convertido por paso</u>	<u>Moles de 2,3-dimetilbutano for- mados por cada 100 moles de neohexa- no convertido</u>
	5	94
5	10	89
	15	84
	20	78
	25	73
	30	67
10	40	56
	50	40

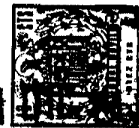
Es evidente que para conversiones menores del 20% se pueden obtener rendimientos finales de aproximadamente 80% o más de 2,3-dimetilbutano, al tiempo que para una conversión de aproximadamente 10% se pueden obtener rendimientos finales de aproximadamente 90% o más. Por tanto, una característica de la invención es que la conversión por paso de neohexano se limite a menos de aproximadamente 25%. Una característica preferida es que la conversión por paso se limite a menos de aproximadamente 20% en moles.

Dentro del amplio ámbito general del procedimiento de la presente invención se pueden usar diversos catalizadores de isomerización. Estos catalizadores incluyen un soporte, una función que actúa como ácido, y un componente metálico. El soporte se puede seleccionar de entre diversos óxidos refractarios, incluyendo sílice, alúmina, sílice/alúmina, sílice/alúmina, sílice/alúmina/óxido de magnesio, sílice/alúmina/óxido de circonio, y sílice/óxido de circonio. Según el método de preparación y el tratamiento posterior



del soporte, estos diversos soportes tendrán preferible-
mente áreas superficiales comprendidas entre aproximada-
mente 25 y aproximadamente 500 m²/g, y se caracterizan por
ser soportes de gran superficie. En algunos de los sopor-
tes ya está presente la función que actúa como ácido. Es-
to sucede cuando se usa sílice/alúmina como soporte. El
grado de la propiedad de actuar como ácido está controla-
do entonces por la cantidad de sílice que se combina con
la alúmina, y por el tratamiento de la sílice/alúmina, par-
ticularmente por calcinación, antes o después de componer
con ellas el componente metálico. De entre los diversos
soportes se prefiere la alúmina, y particularmente la gam-
ma-alúmina, que tiene un área superficial de aproximada-
mente 150 a aproximadamente 450 m²/g. Cuando se usa como
soporte gamma-alúmina, por ejemplo, la función que actúa
como ácido se puede añadir al catalizador incorporando en
él lo que se conoce en el ramo como halógeno combinado. La
cantidad de halógeno combinado variará generalmente entre
aproximadamente 0,01 y aproximadamente 8% en peso, basado
en la alúmina. De entre los halógenos se prefieren el fluor
y cloro. Por tanto, en general, en un catalizador que con-
tiene alúmina, a utilizar a una temperatura de la reacción
de isomerización de aproximadamente 300 a aproximadamente
500°C, se prefiere incorporar aproximadamente 0,3% en peso
de fluor y aproximadamente 0,3% en peso de cloro. Cuando
el catalizador se usa a menores temperaturas de isomeriza-
ción, por ejemplo de aproximadamente 250 a aproximadamen-
te 400°C, el halógeno combinado que se usa junto con el
soporte de alúmina será generalmente fluor, y generalmen-
te estará presente en cantidad de aproximadamente 2,5 a

319050



aproximadamente 4,5% en peso sobre la alúmina. El compues-
to resultante tendrá entonces combinado en el mismo el com-
ponente metálico deseado. Este componente metálico, que se
puede caracterizar por tener normalmente actividad para
5 la hidrogenación, será, como se ha dicho antes, un metal
o mezcla de metales seleccionados de los grupos VI B y
VIII de la Tabla periódica. Entre tales componentes se
incluyen el cromo, molibdeno, wolframio, hierro, cobalto,
níquel, y los llamados metales del grupo del platino, con-
cretamente platino, paladio, rutenio, rodio, osmio e iri-
10 dio. De entre los diversos componentes que se pueden usar,
se prefieren aquellos de metales del grupo del platino,
y de entre los metales del grupo del platino se prefiere
particularmente el propio platino. El componente metálico
15 de estos catalizadores de isomerización de la presente in-
vención se usará normalmente en cantidad de aproximadamen-
te 0,01 a aproximadamente 10% en peso, basado en el peso
del soporte. Con los metales preferidos del grupo del pla-
tino, particularmente platino, la cantidad usada estará
20 generalmente comprendida entre aproximadamente 0,01 y
aproximadamente 2% en peso. Un catalizador particularmen-
te preferido, que comprende platino, halógeno combinado y
alúmina, contendrá aproximadamente 0,375% de platino,
aproximadamente 4,5% de fluor, y alúmina.

25 Cuando la reacción de isomerización se efectúa a
una temperatura relativamente baja, por ejemplo de aproxi-
madamente 100 a aproximadamente 250°C, se pueden usar ca-
talizadores que se hayan preparado haciendo reaccionar de
aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de un ha-
30 luro metálico del tipo Friedel-Crafts, a una temperatura

319050



de aproximadamente 425 a aproximadamente 625°C, con compuestos tales como los antes descritos. Se pueden utilizar diversos haluros metálicos de Friedel-Crafts, pero no necesariamente con resultados equivalentes. Entre los

5 ejemplos de tales haluros metálicos de Friedel-Crafts se incluyen el bromuro de aluminio, cloruro de aluminio, pentacloruro de antimonio, cloruro de berilio, bromuro ferrico, cloruro férrico, tricloruro de galio, bromuro estánnico, cloruro estánnico, tetrabromuro de titanio, tetra-

10 cloruro de titanio, bromuro de cinc, cloruro de cinc, y cloruro de circonio. De estos haluros metálicos de Friedel-Crafts se prefieren los haluros de aluminio de Friedel-Crafts, y se prefiere particularmente el cloruro de aluminio. Aunque los catalizadores se preparan partiendo

15 de haluros metálicos de Friedel-Crafts, no contienen ningún haluro metálico de Friedel-Crafts libre, como lo contenían los catalizadores de este tipo general de la técnica anterior. Durante la preparación de estos catalizadores a temperaturas elevadas, parece que el haluro metá-

20 lico de Friedel-Crafts reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie del óxido refractario, de forma que cuando se termina la preparación del catalizador, el compuesto catalítico está exento de haluros metálicos de Friedel-Crafts. Por ejemplo, se pueden preparar un excelente catalizador de isomerización a baja temperatura, para su uso

25 en la presente invención, haciendo reaccionar de aproximadamente 20% en peso de cloruro de aluminio con un compuesto de platino, alúmina y halógeno combinado, a temperaturas de aproximadamente 425 a aproximadamente 625°C.

30 El compuesto catalítico final está exento de cloruro de

319050



aluminio, y resulta ser un catalizador de isomerización particularmente preferido para preparar 2,3-dimetilbutano.

5 El procedimiento de isomerización de la presente invención se puede efectuar bajo condiciones variables de temperatura, presión, velocidad espacial, y tanto por
10 ciento de conversión por paso del neohexano. La temperatura usada estará generalmente dictada por el catalizador concretamente seleccionado. Por tanto, la temperatura puede variar en un amplio intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 500°C. La presión estará comprendida generalmente entre aproximadamente la presión atmosférica y aproximadamente 150 atm o más. La velocidad espacial horaria del líquido estará comprendida entre
15 aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20, o más. Se puede añadir hidrógeno, para hacer mínimo el craqueo y para mantener la superficie del catalizador usado variará entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 10 moles, o más, de hidrógeno por mol de neohexano. El consumo de
20 hidrógeno será extraordinariamente pequeño, comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 13 litros/litro de alimentación hidrocarbonada.

El procedimiento de la presente invención se puede efectuar en operación de tipo discontinuo o continuo. Un
25 método de funcionamiento continuo particularmente preferido comprende isomerizar de una alimentación de neohexano en una zona de reacción que contiene un catalizador de isomerización tal como el antes descrito, tomar el efluente de la zona de reacción, e introducirlo en una columna
30 de fraccionamiento de neohexano, tomar por la parte supe-

319050



rior una fracción de neohehexano, y reciclarla al reactor de isomerización, tomar las colas de la columna de fraccionamiento de neohehexano, e introducir las en una segunda columna de fraccionamiento, tomar de la segunda columna de fraccionamiento una fracción que contiene 2,3-dimetilbutano, y continuar reciclando el neohehexano recuperado hasta que se agote; con formación final de más del 70% en moles de 2,3-dimetilbutano. Se pueden formar otras ciertas cantidades de 2,3-dimetilbutano reciclando a la entrada del reactor de isomerización una fracción tomada de la segunda columna de fraccionamiento, que contiene metilpentano y n-hexano, de forma que el 2,3-dimetilbutano es finalmente el único producto principal de la isomerización del neohehexano.

Entre otros tipos continuos de funcionamiento que se pueden usar en este procedimiento se incluyen: el tipo de funcionamiento en lecho móvil compacto, en el que el lecho de catalizador y el reaccionante entran en la zona de reacción en corrientes del mismo sentido o en contracorriente; y el funcionamiento tipo suspensión, en el que el catalizador es arrastrado a la zona de reacción como suspensión en la carga de neohehexano.

Los siguientes ejemplos se exponen para ilustrar más la presente invención.

25

Ejemplo 1

En este ejemplo, el catalizador comprende alúmina que contiene aproximadamente 0,375% en peso de platino, y aproximadamente 0,6% en peso de halógeno combinado. El halógeno combinado comprende aproximadamente 0,3% de fluor combinado

30

319050



y aproximadamente 0,3% de cloro combinado.

El neohexano se carga en un reactor del tipo de le-
cho fijo, que contiene 100 cc del catalizador antes descri-
to, dispuesto en el mismo. El reactor se mantiene a aproxi-
5 madamente 400°C y aproximadamente 34 atm de presión. El tan-
to por ciento en moles de neohexano convertido se limita
a menos del 25% por paso único. El rendimiento final de
2,3-dimetilbutano obtenido, basado en el neohexano conver-
tido, es mayor de aproximadamente 73% en moles. La forma-
10 ción de otros isómeros del hexano se controla de forma que
el 2,3-dimetilbutano es el principal producto formado.

Ejemplo 2

15 En este ejemplo, el catalizador comprende alúmina que
contiene aproximadamente 0,375% en peso de platino, y aproxi-
madamente 4,5% en peso de fluor combinado.

El neohexano se carga en un reactor del tipo de lecho
fijo, que contiene 100 cc del catalizador antes descrito,
20 dispuesto en el mismo. El reactor se mantiene a aproximada-
mente 280°C y aproximadamente 34 atm de presión. El tanto
por ciento en moles de neohexano convertido se limita a ma-
nos de 20% por paso único. El rendimiento final de 2,3-di-
metilbutano obtenido, basado en el neohexano convertido, es
25 mayor de aproximadamente 78% en moles. La formación de otros
isómeros del hexano se controla de forma que el 2,3-dimetil-
butano es el principal producto formado.

Ejemplo 3

30 En este ejemplo, el catalizador comprende un soporte

319050



5 de alúmina que contiene aproximadamente 0,375% en peso de platino, aproximadamente 0,3% de fluor y aproximadamente 0,25% de cloro, habiéndose hecho reaccionar dicho soporte, a 550°C, con aproximadamente 17% en peso de cloruro de alu-
minio, y habiéndose barrido después con una corriente de nitrógeno seco, a la misma temperatura, para eliminar el ex-
ceso de cloruro de aluminio sin reaccionar.

10 El neohexano se carga en un reactor del tipo de lecho fijo, que contiene 100 cc del catalizador antes descrito, dispuesto en el mismo. El reactor se mantiene a aproximada-
mente 150°C y aproximadamente 34 atm de presión. El tanto por ciento en moles de neohexano convertido se limita a me-
nos del 10% por paso único. El rendimiento final de 2,3-di-
metilbutano obtenido, basado en el neohexano convertido, es
15 mayor de aproximadamente 90% en moles. La formación de otros isómeros del hexano se controla de manera que el 2,3-dime-
tilbutano es el principal producto formado.

20 Los índices de octano aquí representados por las expresiones "F-1 sin mezcla" y "F-1 + 3 cc de tetraetil-plomo" se determinaron por el método llamado ASTM D357-63, y descri-
to en el tomo de 1964 de las normas ASTM, parte 18, págs. 78-97, publicado en Julio de 1963 por la American Society
for Testing and Materials. La expresión "+ 3 cc de tetrae-
til-plomo" indica que se añadió tetraetil-plomo a la mues-
tra, en concentración de 3 cc por cada medida de 3,8 litros.
25 La expresión "sin mezcla" indica que no se añadió plomo a la muestra.

319050



N O T A

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

10 1.- Un procedimiento para la producción de 2,3-dimetilbutano, que comprende isomerizar neohexano a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 500°C., una presión de aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 150 atmósferas y una velocidad espacial horaria del líquido de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 en presencia de un catalizador que comprende un soporte, una función que actúa como ácido y un metal seleccionado de los grupos VI B y VIII de la Tabla Periódica y seleccionar las condiciones de reacción para limitar la conversión directa de neohexanos a menos de aproximadamente 25% en moles.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende un óxido refractario, halógeno combinado y un metal del grupo del platino.

20 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el catalizador comprende alúmina, halógeno combinado y platino.

25 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador comprende alúmina, de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 8% en peso de haló



geno combinado basado en la alúmina y de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2% en peso de platino basado en la alúmina.

5 5.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el neohexano es isomerizado a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 500°C. y en presencia de un catalizador que contiene alúmina y una mezcla de cloro y fluor como halógeno combinado cada uno de los cuales está presente en una cantidad
10 de aproximadamente 0,3% en peso de la alúmina.

6.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el neohexano es isomerizado a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C. y en presencia de un catalizador que contiene alúmina y fluor como halógeno combinado en una cantidad de
15 aproximadamente 2,5% a aproximadamente 4,5% en peso de la alúmina.

7.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto resultante de la reacción de un compuesto que comprende alúmina, halógeno combinado y un metal del grupo del platino con desde
20 aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso de un haluro metálico del tipo de Friedel-Crafts a una temperatura de aproximadamente 425°C a aproximadamente 625°C es utilizado como catalizador y la isomerización de neohexano se
25 lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 250°C.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el haluro metálico de Friedel-Crafts es
30 cloruro de aluminio.

319050¹



9.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la conversión directa de neohexano en 2,3-dimetilbutano se limita a menos de aproximadamente el 20%.

5 10.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se añade a la reacción hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 10 moles por mol de neohexano.

10 11.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque un neohexano es alimentado e isomerizado continuamente en una zona de reacción que contiene el catalizador, el efluente de la zona de reacción es hecho pasar a una columna de fraccionamiento de neohexano, una fracción de neohexano es tomada por arriba y reciclada a la zona de reacción, los productos de cola de la
15 columna de fraccionamiento de neohexano son hechos pasar a una segunda columna de fraccionamiento y se toma de ella una fracción que contiene 2,3-dimetilbutano, y el neohexano recuperado es reciclado hasta extinción con formación
20 última de mas de 70% en moles de 2,3-dimetilbutano.

12.- Un procedimiento para la producción de 2,3-dimetilbutano.

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

319050



La presente Memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

1 DIC. 1965

Alberto de Elzaburu
Por Poderes