

344942



344942

29

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "Un método para la preparación de un catalizador para usar en los procesos de conversión de hidrocarburos" - - - - -

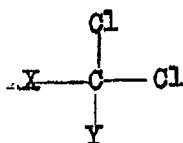
a favor de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Moor Lane, LONDON, E.C.2. (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente patente se refiere a los catalizadores que contienen cloro convenientes para ser empleados en los procesos de conversión de hidrocarburos y a los métodos para su preparación.

5 La patente británica número 953.187 reivindica un procedimiento para preparar un catalizador conveniente para ser empleado en un proceso de isomerización por contacto con la alúmina de un compuesto de fórmula general



10

(donde X e Y puede ser lo mismo o distinto y elegido de H, Cl, Br, F o SCl, o donde X e Y juntas pueden ser O o S) bajo condi-



ción de no-reducción y a una temperatura tal que el cloro es
tomado por la alúmina sin producir cloruro de aluminio libre.
El catalizador es conveniente para ser empleado en procesos de
conversión de hidrocarburo, particularmente en la isomerización
5 de C_4O hidrocarburos parafínicos elevados que hierven dentro
del orden en que hierve la gasolina, o sea por los $204^{\circ}C$. a
temperaturas inferiores a $204^{\circ}C$.

La estructura de los lugares activos del catalizador ha si-
do investigada de manera que es ahora posible distinguir este
10 tipo de catalizador de los otros conocidos catalizadores que
contienen cloro por simples pruebas. Un nuevo compuesto que pue-
de ser empleado para preparar este tipo de catalizador también
ha sido establecido.

Los lugares activos del catalizador están formados por
15 la reacción del compuesto clorante con ciertos grupos superfi-
ciereactivos, por ejemplo grupos hidroxilo, con pérdida de un
átomo de oxígeno. El oxígeno es apartado como un compuesto, que
dependiendo del compuesto clorante usado, puede ser dióxido de
carbono, fosgeno, o un óxido de azufre. El agua también es un
20 producto de reacción, y se ha comprobado que la producción de
catalizadores activos es acompañada por una pérdida progresiva
de hidrógeno del catalizador.

Se ha comprobado que los lugares activos son deficientes
en electrones, de manera que cuando los catalizadores clorados
25 de la presente patente son tratados con benceno seco o tolueno
seco se forman complejos coloreados. Esta formación de color es
debida a la transferencia de un electrón del aromático con con-
versión del aromático en una forma de radical cation. Además
de la indicación visual de color, la presencia de las formas ra-



dicales cation de los aromáticos pueden ser también detectadas por la espectroscopia de resonancia del espín electrónico.

Este fenómeno suministra un método propenso para determinar si un catalizador que contiene cloro es del tipo descrito, sin que se requiera ningún conocimiento de su método de preparación.

Según la presente patente un catalizador conveniente para ser empleado en los procesos de conversión de hidrocarburos comprende alúmina y de 1 a 15% en peso de cloro, estando a lo menos una parte de dicho cloro combinada con la alúmina en lugares deficientes del electrón, el cual está caracterizado por el hecho que, en reacción del catalizador con benceno seco o tolueno seco, el espectro de resonancia del espín electrónico de un radical cation se obtiene del aromático del catalizador tratado a temperatura y presión atmosférica.

El tratamiento del catalizador para formar el complejo aromático puede ser un simple tratamiento, por ejemplo por inmersión, a temperatura atmosférica durante un corto periodo del orden de pocos minutos, por ejemplo de 1 a 5 minutos. Se requieren relativamente pequeñas cantidades de los aromáticos solamente. Puesto que, no obstante, los lugares activos del catalizador son susceptibles a la hidrólisis, las condiciones secas son aconsejables para el tratamiento, la medición, y el almacenaje del catalizador. En el caso de catalizadores que contengan platino como un compuesto hidrogenante el complejo es estable y el color persistirá durante muchos meses. En el caso de catalizadores consistiendo únicamente de alúmina y cloro el color puede desaparecer con un flujo persistente de nitrógeno seco.

Las técnicas para determinar el espectro de resonancia del



- 4 - 344942

espín electrónico de los catalizadores tratados con aromáticos son conocidas y un instrumento conveniente es un espectrómetro e.s.r producido por Varian Associates Ltd. operando en la banda X a 9300 Mcs/segundo con una frecuencia de modulación de 100 Kcs/segundo. El espectro es presentado en un aparato registrador de estilete como el primer derivativo de la señal de absorción. Como ejemplos de información publicada de técnicas apropiadas se puede hacer referencia a los artículos de Rooney and Pink de Proceedings de la Chemical Society, Febrero 1961, página 70 y de Transactions of the Faraday Society Vol 58, Agosto 1962, página 1632. La facilidad con que los aromáticos se combinan con los lugares activos del catalizador para dar el especto e.s.r. depende de la complejidad de los aromáticos, los aromáticos trinucleares tal como el antraceno se combinan más fácilmente que los aromáticos binucleares tal como el naftaleno, los cuales a su vez se combinan más fácilmente que los aromáticos mononucleares tal como el benceno y tolueno. Es así una forma particular de los catalizadores de la presente patente el que se combinan con a lo menos aromáticos susceptibles de indicar la presencia de lugares de actividad elevada lo que no se realiza en otros catalizadores menos activos. En los artículos referidos antes, por ejemplo, un catalizador craqueado sílice-alúmina dá un fuerte espectro e.s.r. cuando es tratado con antraceno pero no dá espectro cuando es tratado con benceno o tolueno.

Un hecho adicional de los catalizadores de la patente es que ellos manifiestan espectro e.s.r. cuando son tratados con aromáticos y examinados a temperatura y presión atmosférica es decir sin asistencia de cualquier preferencia de un medio ambiente es-



pecial.

Es conocido que los catalizadores de alúmina y de 1 a 15% en peso de cloro pueden ser preparados de diversas maneras y que los catalizadores muestran diferentes grados de actividad. Así pueden prepararse catalizadores por contacto de la alúmina con cloruro de hidrógeno o hidrocarburos clorados además de aquellos expuestos en la patente británica 953187, pero estos catalizadores no son activos para la isomerización a baja temperatura. Además, ellos no forman complejos coloreados con el benceno y tolueno y en consecuencia no muestran espectro e.s.r. Pueden ser también preparados catalizadores adicionando cloruro de aluminio a la alúmina, pero aún cuando tales catalizadores son activos para la isomerización a baja temperatura ellos todavía se niegan a formar complejos coloreados con el benceno y el tolueno.

El contenido de cloro del catalizador en términos de % en peso, dependerá del número de lugares activos en la alúmina original que, para cualquier alúmina dada, debe a su vez ser relacionado al área de superficie de la alúmina. Los contenidos de cloro preferidos están así en el orden de 2.0×10^{-4} a 5.0×10^{-4} gramos por metro cuadrado de área de superficie del catalizador clorado. Los contenidos de cloro en exceso de esta cantidad son aptos para indicar ya que la misma alúmina está alterada o que el cloro no está todo propiamente combinado con los lugares activos.

Cualquiera forma conveniente de alúmina puede ser usada con tal que contenga grupos activos de superficie, y es una característica de las alúminas activadas normalmente empleadas como catalizadores para tratamiento de hidrocarburos que no obstante predominando la alúmina, contienen una pequeña cantidad de hidrógeno, generalmente menor que el 1% en peso. Este hidrógeno se considera



generalmente que está en forma de grupos superficiales, por ejemplo grupos hidroxilo, que forman lugares ácidos o potencialmente ácidos. Como ejemplo del estado de conocimiento en el contenido hidrógeno de los óxidos orgánicos puede hacerse referencia a

5 "Structure and Texture of Aluminas" por B.C. Lippens. En la página 75 el término "alúmina" es usado para definir los óxidos de aluminio obtenidos por deshidratación de hidróxidos en una manera análoga al término sílice indicando que estos compuestos pueden tener un (variable) contenido de agua. En particular Lippens

10 separa alúminas α , β , γ y δ como alúminas de baja temperatura: $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ en la cual $0 < n < 0.6$; obtenida por deshidratación a temperaturas que no exceden los $600^\circ C$ y distingue estas de las alúminas κ , θ y δ , estas últimas siendo alúminas de temperatura elevada: aproximadamente Al_2O_3 anhidro; obtenido a temperaturas entre 900 y $1000^\circ C$. En la página 84 del mismo libro, está establecido que el agua no está presente como moléculas H_2O aisladas sino como grupos OH^- . Cualquiera de las formas de alúmina es conveniente como una base para el reformage de

15 catalizadores, pero una forma particularmente preferida es una derivada de un hidrato precursor de alúmina en el cual predomina el trihidrato. Uno conteniendo una mayor proporción de hidrato β -alúmina es particularmente conveniente. Un método conveniente para preparar la alúmina es por hidrolisis de un alcoholato de aluminio, por ejemplo isopropóxido de aluminio, en un disolvente hidrocarburo inerte, por ejemplo, benceno. Siendo otras cosas igual,

20 25 cuanto mayor es la cantidad de cloro asociado con la alúmina, tanto mayor es la actividad del catalizador y ya que, como se ha establecido antes, la cantidad máxima de cloro que puede estar presente está relacionada con el área de superficie, es deseable que

344942



5 la alúmina clorada tenga una gran área de superficie, por ejemplo más que 250 m²/g. y de preferencia mas de 300 m²/g. Con el referido contenido de cloro por unidad de área de superficie el peso total de cloro puede ser de 6 a 15% en peso, más particularmente de 9 a 15% en peso.

10 De preferencia el catalizador contiene menos que el 50% en peso, y más particularmente menos que el 25% en peso, de un metal o compuesto metálico que tiene actividad hidrogenante elegido de los Grupos VIa o VIII de la Tabla Periódica. El porcentaje del componente hidrogenante es calculado como peso de metal por peso total del catalizador. El metal preferido es un metal del grupo platino (es decir un 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% en peso, de preferencia 0.1 a 2% en peso. Los metales preferidos del grupo platino son el platino y el paladio.

15 El metal hidrogenante, si está presente, es deseablemente incorporado con la alúmina antes de la cloración. Así un material conveniente para la cloración es uno de los conocidos catalizadores reformadores platino-alúmina.

20 Como se ha indicado anteriormente un método conveniente de preparación del catalizador de la presente patente es el usado en el procedimiento de la patente británica nº 953.187.

25 En otra incorporación, la presente patente comprende la preparación de un catalizador del tipo descrito por contacto de alúmina con cloruro de tionilo (SOCl₂) bajo condiciones no reductoras y a una temperatura de 149 a 593°C tal que el cloro es tomado por la alúmina con producción de cloruro de aluminio libre. El método de preparación empleando este particular compuesto de cloro es esencialmente el mismo que el especificado



en la patente británica nº 953,187, los hechos destacados del cual son como siguen:

Las condiciones de no reducción empleadas para la cloración pueden ser condiciones inertes u oxidantes, las últimas siendo las preferidas ya que dan catalizadores que pierden actividad más despacio durante la isomerización a baja temperatura. Un método conveniente para la puesta en contacto de la alúmina es pasar una corriente gaseosa del compuesto clorado sobre la alúmina ya solo o, de preferencia, con un gas portador que no sea reductor. Los preferidos gases portadores son gases oxidantes y ejemplos de los mismos son el nitrógeno, aire u oxígeno.

Las condiciones no reductoras son esenciales, ya que las condiciones reductoras tienden a convertir el compuesto clorado en cloruro de hidrógeno, lo cual produce un catalizador inactivo.

La temperatura para la cloración es como se ha establecido antes, de 149 - 593°C. La tendencia a formar cloruro de aluminio libre aumenta con la temperatura y se debe tener cuidado, por esto, cuando se emplean temperaturas más elevadas que las del orden establecido. Ya que las temperaturas empleadas deben normalmente estar por encima de la temperatura de volatilización del cloruro de aluminio la formación de cloruro de aluminio libre es fácilmente detectado por aparición en los productos de reacción gaseosos. Cuando se trata un compuesto alúmina-metal grupo platino, se debe también tener cuidado de prevenir la formación de complejos de platino volátiles, la tendencia a la formación de tales complejos además aumenta con el aumento de la temperatura. Cuando se tratan compuestos alúmina-metal grupo platino la temperatura es de preferencia 149-371°C, siendo los compuestos alúmina con platino más



344942

particularmente tratados a 232 - 316°C. La reacción de cloración es exotérmica y las temperaturas especificadas son las temperaturas iniciales empleadas.

5 La proporción de adición de los compuestos de cloro es de preferencia tan baja: como se pueda hacer práctica una uniforme cloración y para tener un rápido aumento de temperatura como resultado de la reacción exotérmica. De preferencia la proporción de adición no debe exceder de 1.3% en peso de compuesto de cloro por peso del catalizador por minuto. Si un gas portador es
10 empleado, la proporción de fluido es de preferencia a lo menos de 200 volúmenes por volumen de catalizador por hora y un orden conveniente es de 200-100 v/v/hr. La presión empleada es convenientemente la atmosférica. La extensión de tiempo del tratamiento para dar la absorción de cloro sin la formación de cloruro
15 de aluminio libre normalmente estará en el orden de 5 minutos a 5 horas.

En el caso de catalizadores preparados de cloruro de tionilo algo de azufre puede ser tomado por el catalizador. Este azufre está de preferencia presente en el catalizador en la cantidad más baja posible cuando el catalizador es usado ya que puede afectar la actividad del catalizador. El azufre contenido puede ser mantenido a un mínimo ya empleando un gas oxidante como
20 gas portador para el cloruro de tionilo durante la preparación del catalizador o ya por subsiguiente contacto del catalizador clorado con un gas conteniendo oxígeno libre a una elevada temperatura, de preferencia de 500 a 1000°F, y más particularmente
25 de 600 a 900°F durante un tiempo apropiado, por ejemplo de 1 a 24 horas.

El catalizador activo es susceptible a la hidrólisis en



presencia de agua y debe, por ello, ser almacenado bajo condiciones anhidras. Similarmente los materiales usados en la preparación del catalizador deben también estar libres de agua.

5 Cuando se usa un metal del grupo platino es también deseable que esté finamente disperso como pequeños cristalitas en la alúmina, el criterio apreciado para el tamaño de los cristallitos es que ellos no sean detectables por infracción de los rayos X o que en el tratamiento de los compuestos alúmina-metal grupo platino con benceno a 250°C tengan una apreciable quimio-
10 absorción de preferencia no menor que 0.1 moléculas de benceno absorbida por átomo de platino y no menos que 0.03 moléculas de benceno absorbida por átomo de paladio. Detalles de la quimioabsorción técnica del benceno han sido publicados en "Actes du Deuxième Congres International de Catalyse" Paris 1960,
15 Volumen 2 página 1851.

Un método conveniente de obtener el metal grupo platino en el estado requerido de subdivisión es agregar una disolución de un compuesto metal del grupo platino a un hidrogel de la alúmina y precipitar el metal del grupo platino como un sulfuro,
20 por ejemplo por tratamiento con sulfuro de hidrógeno. El tratamiento del compuesto alúmina-metal del grupo platino con el compuesto de cloro es de preferencia realizado con el metal del grupo platino en un estado reducido, y esto puede convenientemente ser logrado por pretratamiento del compuesto con hidrógeno.
25 Cuando un compuesto alúmina-metal del grupo platino es tratado con un compuesto de cloro de acuerdo con lo expuesto en la presente patente es de creer que una porción del cloro tomado es asociada con el metal del grupo platino como un complejo activo.

El catalizador obtenido por el método de la presente patente

344942



- 11 -

tiene actividad para un número de reacciones de conversión de hidrocarburos a baja temperatura, particularmente para la isomerización a baja temperatura. La presente patente, además, comprende un procedimiento para la isomerización de C_4 e hidrocarburos parafínicos elevados que hierven en el orden en el que hierve la gasolina (o sea por los $400^{\circ}F$) el cual comprende el contacto de los hidrocarburos en presencia de hidrógeno y a una temperatura inferior a los $400^{\circ}F$ con un catalizador del tipo descrito antes. Aún que el catalizador está caracterizado por un método que entraña el tratamiento del mismo con benceno o tolueno, el catalizador es de preferencia usado en la forma de sin tratar. Una pequeña muestra del catalizador puede ser tomada y usada para asegurar que el mismo tiene las características requeridas.

El material de carga en los procesos de isomerización a baja temperatura es de preferencia uno que consiste preponderantemente de pentanos, hexanos o una mezcla de estas parafinas. Si se desea isomerizar parafinas normales únicamente, el material puede ser primero tratado para separar las parafinas normales de los otros hidrocarburos y las parafinas normales puestas en contacto con el catalizador para la isomerización.

El producto de la reacción de isomerización puede ser tratado de manera similar para recuperar las parafinas normales no convertidas las cuales pueden ser recicladas a la zona de reacción de isomerización.

El material de carga está ventajosamente libre de azufre, agua e hidrocarburos aromáticos. Deseablemente también tiene un bajo contenido de hidrocarburos nafténicos.

La isomerización puede ser efectuada bajo las condiciones siguientes, en fase líquida o gaseosa.



- Temperatura de 50 a 400°F, de preferencia 150-350.
- Presión atmosférica - 138 atmósferas de preferencia 14 - 11 atmósferas aproximadamente.
- 5 Tiempo de velocidad 0.05 - 10 v/v/hr. de preferencia 0.2-5.
- Proporción molar Hidrógeno:Hidrocarburo 0.01 - 20:1, de preferencia 1.5-15:1.

10 Si se desea cloruro de hidrógeno o un compuesto que le ocasione condiciones de reacción bajas (por ejemplo tetracloruro de carbono) puede ser adicionado a la zona de reacción, ya directamente o por adición al material de carga o al gas conteniendo hidrógeno empleado. El cloro puede estar presente en una cantidad de 0.01 a 5% en peso de cloro por peso de material de carga de preferencia 0.1 a 1% en peso.

15 Los ejemplos siguientes aportan los datos de las reacciones ocurridas durante la preparación del catalizador y en la composición de los materiales sin clorar y clorados.

20 Estos datos, además ilustran la composición química del presente catalizador también son de valor para aclarar la estructura de los lugares activos del catalizador.

E J E M P L O I

25 5.0g. de un catalizador alúmina en platino comercial, conteniendo 0.58 por cien en peso de platino y 0.8 por cien en peso de cloro, fué flúido con una corriente de nitrógeno seco saturado a temperatura ambiente con tetracloruro de carbono durante otra hora. El gas que efluye (proporción de flujo 100 ml/minuto) pasa a través de dos vasos burbujeadores conteniendo cada uno 50 ml de



- 13 - 344942

sosa cáustica diluida. Después de la reacción el flujo de nitrógeno fué continuado durante otras dos horas mientras se enfriaba el catalizador.

5 El compuesto resultante pesando ahora 5.4 g y conteniendo 0.54 por cien en peso de platino y 10.6 por cien en peso de cloro. Así el tratamiento de cloración no separó platino del catalizador. La distribución del cloro entre catalizador y efluente se dá a continuación.

Catalizador

$$\text{Total de cloro} = 5.4 \times \frac{10.6}{100}$$

$$= 0.57 \text{ g.}$$

$$\text{Cloro original} = 5.0 \times \frac{0.8}{100}$$

$$= 0.04 \text{ g.}$$

$$\text{Cloro puro} = 0.53 \text{ g.}$$

10 Efluente

El análisis de la solución en los burbujeadores (de volumen para 140 ml con lavado) dá 0.00336 g/ml.

Total de cloro en solución.

$$= 140 \times 0.00336$$

$$= 0.47 \text{ g.}$$

20 Así aproximadamente 50% del cloro en el tetracloruro de carbono fué usado en este experimento para clorar el catalizador.

El restante en el efluente y masa mostrado en el análisis espectrométrico está presente como fosgeno (COCl_2). Esto también demuestra que los átomos de oxígeno son separados del catalizador durante la cloración. Aumentando el volumen del catalizador puede resultar por el fosgeno mismo clorado el catalizador y así bajo algunas circunstancias cantidades sustanciales de dióxido de car-

25



bono se forman. En algunas circunstancias pequeñas cantidades de monóxido de carbono y cloruro de hidrógeno también se forman.

Ejemplo 2

5 65 g. (100 ml) de un catalizador alúmina en platino comercial, teniendo un contenido de platino de 0.58 por cien en peso y un contenido de cloro de 0.08 por cien en peso, fueron purgados con nitrógeno seco fluyendo a 500 v/v/hr. durante 2 horas a una temperatura de reacción dada 6 ml. de tetracloruro de carbono fueron luego adicionados a una proporción de 0.5 ml/minuto, 10 durante cuyo tiempo la purga de nitrógeno fué mantenida. Cuando la reacción había terminado la purga de nitrógeno fué continuada durante una hora más.

15 Seguidamente se dan algunos resultados analíticos obtenidos a distintas temperaturas. En particular, ellos muestran que no hay entrega de carbono durante la cloración y que el grado de cloración es del orden de 2.0×10^{-4} a 5×10^{-4} gramos por metro cuadrado del área de superficie del catalizador.



Temperatura		Aumento	Superficie BET	Volúmen del poro	Concentración de platino	Contenido de carbono	Contenido de cloro	
Inicial	Máximo		m ² /g	ml/g	no %	% peso	% peso	gm x 10 ⁴
°F	°F							
300	539	6.6	353	0.29	-	0.035	9.55	2.7
400	552	7.8	361	0.30	-	0.02	9.2	2.6
460	633	7.2	354	0.30	0.539	0.03	9.65	22.7
500	647	7.2	354	0.30	-	0.03	9.6	2.7
555	708	6.0	351	0.30	0.544	0.04	9.95	2.8
650	777	6.9	341	0.29	-	0.01	10.35	3.0
500	650	Control	451	0.34	0.577	0.02	0.79	0.2
		Exp N						
		NoCl ₄						
		adición						
		nado solo						
		mente tra-						
		tamiento						
		térmico						

Ejemplo 3

Este ejemplo describe las cloraciones efectuadas a una temperatura inicial de 500°F y con distintas cantidades de tetracloruro de carbono. Las otras condiciones de preparación fueron las mismas del Ejemplo 2.

5

Como puede verse el grado de cloración está en el orden establecido. Todo el catalizador clorado tiene un más bajo contenido de hidrógeno que la alúmina platino no tratada y todo era activo para la isomerización de n-hexano a 2,2-dimetilbutano.



CCl ₄ adic- ionado pu- ro % peso	Superfi- cie BET m ² g ⁻¹	Conteni- do de carbono % peso	Conteni- do de hidróge- no	Contenido de Cloro		Conver- sión a 2,2-di- methyl- butano % peso
				% peso	gm ⁻² x10 ⁴	
14.8	354	0.03	0.14	9.65	2.7	16.0
18.0	339	0.02	0.18	11.20	3.3	16.5
24.1	339	0.02	0.15	11.75	3.5	17.5
35.2	330	0.03	0.10	12.80	3.9	20.0
Nada control experimento:	451	0.02	0.32	0.79	0.2	Nada

5 Conversion media a 2,2-dimetilbutano de un C₄ de una fracción obtenida de una gasolina ligera (desulfurada y desaromatizada y conteniendo 0.1% en peso de CCl₄) durante un periodo de 6-36 horas en corriente y empleando condiciones de 270°F. 2.0 v/v/hr. 17,5 atmósferas y una proporción molar hidrógeno-hidrocarburo de 2.5:1.

Ejemplo 4

Este experimento describe la preparación de un catalizador tratado con HCl.

10 100 ml del catalizador alúmina en platino comercial empleado en el Ejemplo 1 fueron secados a 800°F durante dos horas con 50 l/hr de nitrógeno y luego tratados con cloruro de hidrógeno anhidro como sigue: el gas nitrógeno fué pasado a través de tres frascos Dreschel en serie conteniendo "Analar" (marca registrada) HCl, cloruro cálcico anhidro y cloruro de aluminio anhidro y luego a través del lecho del catalizador. El tratamiento fué continuado hasta que pareció
15 evidente que se producía más humedad en el catalizador (tiempo aproximado 120 minutos).



Cuando se analizó el catalizador tenía la composición siguiente, cloro 4.85 por cien en peso, carbono 0.02 por cien en peso, hidrógeno 0.19 por cien en peso, el área de superficie BET era 393 m²/g y el volumen del microporo 0.35 ml/g.

5 La cantidad de cloro por unidad de área de superficie fue así 1.2×10^{-4} g/m² mostrando que la cloración con HCl daba un catalizador con contenido inferior de cloro que el catalizador de la presente patente. El catalizador clorado con HCl fue también inactivo para la isomerización a temperatura baja.

10 La presente patente está ilustrada por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 5

Este ejemplo describe un método de diferenciación entre aquellos compuestos alúmina y alúmina con platino que han sido clorados con tetracloruro de carbono con aquellos clorados con cloruro de aluminio o cloruro de hidrógeno anhidro. Los catalizadores tratados con tetracloruro de carbono fueron preparados de una manera similar a la descrita luego; los catalizadores tratados con cloruro de hidrógeno fueron preparados de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 4, los catalizadores tratados con cloruro de aluminio fueron preparados como sigue:

La base alúmina-platino fue secada a 900°F, y enfriada a 400°F en una corriente de nitrógeno seco.

25 Vapor de cloruro de aluminio con un gas nitrógeno seco portador fue pasado a través del lecho del catalizador a 400°F hasta que se evidenció la deposición del AlCl₃ en las partes enfriadas del aparato más abajo del lecho del catalizador. El tratamiento con cloruro de aluminio fue entonces detenido, el catalizador



fué purgado con nitrógeno seco a 700°F y enfriado con un flujo de gas nitrógeno a la temperatura ambiente. El catalizador tratado fué descargado en un frasco y almacenado bajo precinto.

5 Para la prueba, cada muestra de compuesto clorado fué sumergida en un volumen excesivo de hidrocarburo aromático seco a temperatura ambiente (22°C) y el color del catalizador notado a 2 minutos después de la inmersión

Catalizador clorado	Hidrocarburo aromático	Color de catalizador (p.e. superficie del complejo aromático)
CCl ₄ tratado	Benceno	Anaranjado
Pt-Al ₂ O ₃	Tolueno	Verde amarillo
AlCl ₃ tratado	Benceno	Gris-ligeramente tratado de gris.
Pt-Al ₂ O ₃	Tolueno	Ligeramente tratado
HCl-tratado	Benceno	Generalmente un color
Pt-Al ₂ O ₃	Tolueno	Generalmente un color
CCl ₄ -tratado	Benceno	Anaranjado-amarillo
Al ₂ O ₃	Tolueno	Verde pronunciado

El catalizador alúmina-platino tratado con tetracloruro de carbono fué también examinado, después de sumergido en benceno, en un espectrómetro fabricado por Varian Associates Ltd. y tenía las características indicadas más arriba.

10 La muestra fué examinada en el aire a temperatura y presión atmosférica.

Unos fuertes espectros e.s.r. de formas cation radical del benceno y tolueno fueron obtenidos y marcados en el aparato registrador de estilete del instrumento. Ellos se muestran en las figuras 1 y 2 de los dibujos adjuntos.

15



El catalizador preparado de cloruro de hidrógeno y cloruro de aluminio no dió formación de complejos coloreados con benceno y tolueno, y por ésto no dió espectro e.s.r.

5 Datos adicionales se dan más abajo para el material alúmina con platino clorado tratado por el benceno.

5.0 g. de un catalizador reformado comercial de 0.58 por cien en peso de platino y 0.81 por cien en peso de cloro soportado en alúmina fueron puestos en contacto con 3 ml de tetracloruro de carbono seco a 250°C. El tetracloruro de carbono fué adicionado hacia
10 abajo durante un periodo de cerca 15 minutos; todo este tiempo el catalizador estando flúido con un flujo de nitrógeno seco de 500 ml. por minuto. Después de la reacción el flujo fué continuado durante una hora adicional y luego 5 ml de benceno seco fueron adicionados hacia abajo en el catalizador enfriado. El catalizador desarrolló
15 un fuerte color anaranjado-rojo el cual lentamente se volvió anaranjado-amarillo al separarse el exceso de benceno por el flujo de nitrógeno. El flujo de nitrógeno fué continuado durante 13 horas y luego el compuesto fué transferido a un contenedor seco y almacenado bajo nitrógeno seco.

20 El catalizador retuvo su color amarillo durante a lo menos 3 meses.

El análisis de este compuesto tratado con benceno dió 0.54 por cien en peso de platino, 9.8 por cien en peso de cloro, 0.20 por cien en peso de hidrógeno y 0.59 por cien en peso de carbono.

25 Ejemplo 6

Este ejemplo describe el uso de cloruro de tionilo para la preparación de material clorado.



Catalizador A

65 g. de un compuesto alúmina-platino comprendiendo 0.55 por cien en peso de platino y 0.81 por cien en peso de cloro en alúmina, en forma de barras extruídas de $\frac{1}{6}$ de pulgada de diámetro, fueron cargados en un reactor de vidrio. Un flujo ascendente de gas, 45 litros/hora de nitrógeno seco a presión atmosférica, fué establecido a través del reactor y la temperatura del lecho del catalizador fué elevada a 580 °F y controlada.

Después de 2 horas de secado con una corriente de nitrógeno a 580°F un vaso conteniendo 250 g. de cloruro de tionilo enfriado a 0°C en un lecho agua/hielo fué insertado en el conducto proveedor del gas nitrógeno del reactor. El tratamiento del compuesto alúmina-platino fué empezado por burbujeamiento del gas portador de nitrógeno a través del vaso del cloruro de tionilo enfriado, los gases luego fluyeron hacia arriba a través del reactor, estando el lecho del catalizador inicialmente a una temperatura de 580°F.

Una reacción exotérmica, empezó casi inmediatamente, elevando la temperatura del lecho del catalizador a 625°F diez minutos después de empezado el tratamiento. Al cabo de 2 horas, cuando 21.8g de cloruro de tionilo habían sido pasados a través del lecho del catalizador, el tratamiento fué interrumpido. El catalizador tratado fué purgado con nitrógeno a 580°F durante 2 horas y luego enfriado a la temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno.

El catalizador tratado fué descargado a un contenedor seco hermético asegurando una exposición mínima del catalizador a la atmósfera. El peso del catalizador tratado fué 65,7 gr.

Catalizador B.

25 g. de catalizador A fueron cargados a un reactor de vi-



- 21 - 344942

drio y una purga de 45 litros por hora de aire seco fué llevada a través del reactor. La temperatura del lecho del catalizador fué elevada a 900°F a una proporción de 100°F por hora y
5 mantenido a esta temperatura durante 2 horas. Después de enfriado a la temperatura ambiente el catalizador fué descargado a un hermético contenedor seco de la misma manera como para el catalizador A.

Pequeñas muestras de los catalizadores A y B fueron analizadas para dar los datos siguientes:
10

Catalizador	A	B
Cloro % peso	12.35	9.5
Hidrógeno % peso	-	0.12
Carbono % peso	+	0.02
Azufre % peso	0.7	0.4
Sulfato % peso	1.71	-
Area de superficie m ² /g	330	315
Volumen del poro ml/g	0.29	0.29

La inspección de estos datos muestra las siguientes propiedades de la superficie clorada para los dos catalizadores

Catalizador	A	B
Cloro g/m ²	3.75 x 10 ⁻⁴	3.02 x 10 ⁻⁴

15 Los resultados de la prueba de actividad para la isomerización a baja temperatura de estos dos catalizadores se dan más abajo. El material de carga empleado era de una resulfurada y desaromatizada C₆ fracción de una gasolina ligera.



Temperatura	°F	270
Presión	atmósferas	17,05
Proporción molar Hidrógeno: hidrocarburo		2.5:1
Tiempo de velocidad del lí- quido por hora	v/v/hr.	1.0
Concentración del mate- rial de carga en CCl ₄	% peso	0.1
Catalizador	A	B
Conversión		
2,2-dimetylbutano		
3 horas de corriente	7	23.5
% peso		
12 " "	0.5	24
21 " "	-	24
27 " "	-	26,5

Una muestra de catalizador B que ha sido almacenada en un contenedor cerrado durante 20 meses, fué tratada con benceno seco y tolueno seco de la manera mostrada en el Ejemplo 5.

Se formaron coloreados complejos como sigue:

Benceno	amarillo
Tolueno	verde aceituna

La ya mencionada patente británica nº 953.187 reivindica un método para preparar catalizadores así como catalizadores así preparados se reivindican en la patente británica nº953.189



para procesos de isomerización a baja temperatura empleando un método similar al de la patente citada 953.187. Lo reivindicado en dichas patentes no constituyen materia de esta solicitud.

N O T A

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

10 1.-Un método para la preparación de un catalizador para usar en los procesos de conversión de hidrocarburos, caracterizado por el hecho que comprende el contacto de alúmina con cloruro de tionilo bajo condiciones no reductoras y a una temperatura de desde 300 a 1100°F tal que el cloro es tomado por la alúmina sin producir cloruro de aluminio libre.

15 2 - Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que el cloruro de tionilo es pasado sobre la alúmina en una corriente de gas portador oxidante, de preferencia aire.

20 3.- Un método, tal como el especificado en 1 o 2, caracterizado por el hecho que el cloruro de tionilo tome contacto con un compuesto de alúmina y un metal del grupo platino a una temperatura de desde 300 a 700°F.

25 4.- Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que el catalizador comprende alúmina y desde 1 a 15% en peso de cloro por peso total del catalizador, con a lo menos una parte de dicho cloro combinada con la alúmina en lugares deficientes del electrón que se caracterizan en el hecho que, en reacción del catalizador con benceno seco o tolueno seco, el espectro de resonancia del espín electrónico de un radi-



cal catión del benceno o tolueno se obtiene a temperatura y presión atmosférica.

5 5.- Un método, tal como el especificado en 4, caracterizado por el hecho que el peso del cloro es de 2.0×10^{-4} a 5.0×10^{-4} gramos por metro cuadrado de área de superficie del catalizador clorado.

10 6.- Un método, tal como el especificado en 5, caracterizado por el hecho que el área de superficie es a lo menos $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y el contenido de cloro es desde 6 a 15% en peso por peso del total del catalizador, de preferencia desde 9 a 15% en peso.

15 7.- Un método, tal como el especificado en 4, 5 o 6, caracterizado por el hecho que contiene menos que 50% en peso, calculado como peso de metal por peso del total del catalizador, de un metal o compuesto metálico que tiene actividad hidrogenante elegido de los Grupos VIa y VIII de la Tabla Periódica.

8.- Un método, tal como el especificado en 7, caracterizado por el hecho que el componente hidrogenante es desde 0.01 a 5% en peso de un metal del grupo platino, como antes se ha definido.

20 9.- Un método, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho que el catalizador es adaptable a un proceso para la isomerización de C_4 e hidrocarburos parafínicos elevados que hierven en el orden en que hierve la gasolina que consiste en la puesta en contacto del hidrocarburo en presencia de hidrógeno y a una temperatura inferior a 400°F con el catalizador, estando éste usado sin el tratamiento por aromáticos descrito en la reivindicación 4 como medio que caracteriza el catalizador.

25 10.- Un método, tal como el especificado en 9, caracteri-

344942



- 25 -

zado por el hecho que el catalizador es preparado por un método como el reivindicado en 1, 2 o 3.

5 11.- Un método, tal como el especificado en 9 o 10, caracterizado por el hecho que el material de carga consiste preponderantemente de pentanos, hexanos o una mezcla de estas parafinas.

12.- Un método, tal como el especificado en 9, 10 u 11, caracterizado por el hecho que la temperatura de isomerización es desde 50 a 400°F y la presión de isomerización es desde la atmosférica a 140 atmósferas aproximadamente.

10 13.- Un método, tal como el especificado en 12, caracterizado por el hecho que la temperatura es desde 150 a 350°F y la presión es desde 15,8 a 70,5 atmósferas aproximadamente.

14.- "Un método para la preparación de un catalizador para usar en los procesos de conversión de hidrocarburos".

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

Barcelona, 29 de Agosto de 1967.

E. LAVIN REYNALDO

p. p.



FIG. 1.

344942

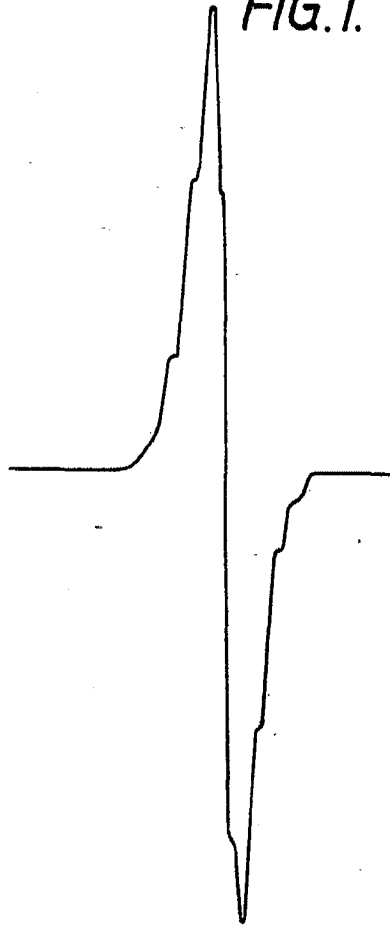
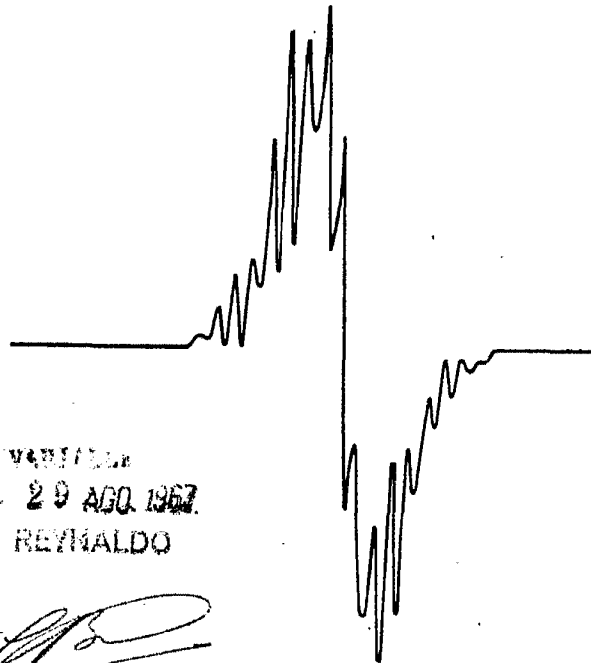


FIG. 2.



ESCALA VARIABLE
29 AGO 1967
E. LAVIN REYNALDO
p. p.