

REF: AFFAIRE 1.385 Dépôt

Nº 425.368

Int. Cl. B01J/07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

RESIDENCIA: 1 & 4, Avenue de Bois-Preau, 92502

RUEIL-MALMAISON, Francia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN

CATALIZADOR.

Prioridad: Patente francesa n.º 73/13.813 del 16-4-73

1 Esta invención tiene por objeto la preparación de
catalizadores utilizables para la isomerización de parafinas
C₄ y superiores, a temperaturas relativamente bajas, por ejem-
plo inferiores a 200°C. Esta invención se refiere igualmente
5 a un procedimiento de isomerización que utiliza uno de los
catalizadores así preparados.

Se sabe que a temperaturas superiores a 300°C, la
isomerización de los hidrocarburos saturados C₄ y superiores
puede ser efectuada por catalizadores clásicos del tipo de
10 platino sobre sílice-alúmina, alúmina halogenada y otros so-
portes ácidos. Por ejemplo, la alúmina puede tener un conte-
nido en cloro igual al 1 % aproximadamente. Con el fin de po-
der trabajar a temperatura más baja que a la que la formación de
las isoparafinas es termodinámicamente favorecida, se ha pro-
15 puesto fabricar catalizadores más activos ya sea depositando
cloruro de aluminio sobre una alúmina conteniendo Pt o cloran-
do un catalizador de platino-alúmina de tal forma que el con-
tenido en cloro esté comprendido entre 6 y 12 % en peso. Los
agentes clorantes habitualmente utilizados son hidrocarburos
20 clorados como el tetracloruro de carbono o el cloroformo y
es conocido y notable que el cloro o el ácido clorhídrico no
convienen para obtener catalizadores activos por debajo de
200°C.

El procedimiento de preparación de un catalizador
25 según la invención comprende la introducción de halógeno y
de por lo menos un compuesto de un metal del grupo VIb y/u
VIII de la clasificación periódica en un soporte de alúmina y
se caracteriza porque se introduce el halógeno mediante una
mezcla de cloro y/o ácido clorhídrico y de sulfuro de carbono
30 y/u oxisulfuro de carbono.

1 La introducción de halógeno puede preceder o acompañar a la introducción del compuesto metálico, pero se prefiere introducir primero el compuesto metálico y solamente después el halógeno.

5 Se obtiene así un catalizador de isomerización de las parafinas activo desde 100°C y, por otra parte, el metal noble, más especialmente el platino, se encuentra bajo una forma muy activa, hasta el punto que no es indispensable reducirlo previamente a alta temperatura con hidrógeno. Esta
10 reducción puede ser efectuada, por ejemplo, entre 100 y 500°C.

 El catalizador así preparado posee una actividad inicial muy buena pero tiene tendencia a desactivarse en el transcurso del tiempo. Se comprueba y esto constituye otro objeto de esta invención, que introduciendo un promotor en
15 el catalizador, es posible mantener la actividad inicial durante un tiempo muy largo. Este promotor puede ser un halógeno, un hidrácido halogenado o un compuesto capaz de engendrar este hidrácido, tal como un hidrocarburo halogenado. Este promotor también puede ser seleccionado entre compuestos poli-
20 hidroxí-, polioxo- o polihidrocarbiloxi- aromáticos, definidos en la patente francesa nº 2.158.741 y en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 300.587 del 25 de Octubre de 1972.

 Por lo tanto, esta invención trata de un procedimiento de conversión de los hidrocarburos y más especialmente de un procedimiento de isomerización de los hidrocarburos alifáticos saturados o nafténicos, en presencia de un catalizador sólido obtenido como se ha indicado anteriormente y de un promotor que puede ser un halógeno, un hidrácido halogenado o un compuesto halogenado pero que más ventajosamente
25
30

1 es un compuesto poli(hidroxi, hidrocarbiloxi y/u oxo)aromá-
tico. Igualmente se puede utilizar dicho catalizador en un
procedimiento de reformado o en un procedimiento de produc-
ción de hidrocarburos aromáticos, siendo, por ejemplo, la
5 carga en dichos procedimientos de reformado o de producción
de hidrocarburos aromáticos una nafta que destila entre 60
y 220°C, que se trata en presencia de hidrógeno a una tempe-
ratura comprendida entre 300 y 600°C, bajo una presión com-
prendida entre 5 y 20 kg/cm², estando comprendida la veloci-
10 dad horaria de reacción entre 0,5 y 10 volúmenes de carga
líquida por volumen de catalizador.

El soporte está constituido principal o únicamen-
te por alúmina. Las alúminas más especialmente adecuadas pa-
ra la preparación de estos catalizadores son alúminas poro-
sas de gran superficie específica y conteniendo hidrógeno,
15 que generalmente se considera que está en forma de grupos
hidroxilo. Por ejemplo, pueden obtenerse excelentes resulta-
dos con alúminas preparadas por calcinación de un trihidrato
de β-alúmina como la bayerita o de una mezcla de esta forma
20 de alúmina con otras alúminas hidratadas calcinadas; no obs-
tante, pueden convenir igualmente las alúminas preparadas
por calcinación de otras alúminas hidratadas como las α-alú-
minas trihidratadas o gibbsita, las α-alúminas monohidratadas
o las alúminas obtenidas por hidrólisis de los alcoholatos
25 de aluminio. Estas alúminas se caracterizan generalmente por
una gran superficie específica, habitualmente comprendida en-
tre 180 y 500 m²/g o incluso más. Los catalizadores más acti-
vos se obtienen generalmente cuando esta superficie es supe-
rior a 200 m²/g y más especialmente cuando es superior a
30 300 m²/g. No obstante, este factor no es el más importante.

1 En efecto, el contenido en grupos hidroxilo en el momento de
la cloración condiciona igualmente la actividad del cataliza-
dor. Así, los tratamientos térmicos, efectuados a temperatu-
ras comprendidas entre 250 y 800°C para la preparación de
5 alúminas, deben ser realizados de tal manera que se obtenga
una gran superficie específica y sobre todo un contenido óp-
timo en grupos hidroxilo.

Puede ser conveniente en ciertos casos elegir como
soporte una alúmina que contenga un cierto porcentaje de uno
10 o varios óxidos refractarios seleccionados entre los óxidos
de los metales de los grupos II a V del Sistema Periódico.
La alúmina puede así contener hasta el 50 % en peso aproxima-
damente de óxidos como los de silicio, titanio, berilio, cir-
conio o magnesio.

15 Es preferible que la alúmina contenga una cantidad
relativamente pequeña de un metal o de compuestos a base de
metales, con una actividad hidrogenante, pertenecientes a los
grupos VI u VIII del Sistema Periódico. El metal preferido
es un metal de la familia del platino y su contenido en peso
20 con respecto al soporte puede estar comprendido entre 0,01 y
5 % en peso y preferiblemente entre 0,1 y 2 % en peso. Los
metales del grupo del platino que son más especialmente ade-
cuados son el platino y el paladio. El catalizador también
puede contener pares de metales catalíticos, por ejemplo pa-
25 res de platino-iridio, platino-rutenio, platino-wolframio y
platino-talio. Cuando se utiliza un metal del grupo VIb (cro-
mo, molibdeno o wolframio), su contenido está generalmente
comprendido entre 0,005 y 5 % en peso con respecto al soporte
del catalizador y preferiblemente entre 0,05 y 3 %. El metal
30 debe estar lo más dispersado posible en la superficie del ca-

1 talizador y los métodos que convienen para obtener el estado
de dispersión requerido consisten ya sea en precipitar el
metal del grupo del platino en forma de sulfuro, ya sea im-
pregnar por ejemplo con ácido cloroplatínico favoreciendo una
5 impregnación homogénea por adición al medio de compuestos que
puedan dar lugar a una quimisorción simultánea sobre el soporte,
favoreciendo con ello una mejor distribución del metal
en la superficie del catalizador. Aunque esto no sea impera-
tivo, es preferible efectuar la reducción del compuesto me-
tálico con hidrógeno antes de la cloración del catalizador.
10 Un soporte que puede convenir perfectamente, puede estar cons-
tituido por un catalizador de reformado comercial, generalmen-
te a base de alúmina,

15 La cantidad de halógeno agregada al catalizador puede
de estar comprendida entre 1 y 20 % en peso y más especial-
mente entre 4 y 15 %, siendo función la cantidad óptima de la
superficie específica del soporte utilizado. El cloro o el
ácido clorhídrico se introducen en el catalizador en presencia
de sulfuro de carbono o de oxisulfuro de carbono en fase de
20 vapor, a una temperatura comprendida entre 100 y 400°C y pre-
feriblemente comprendida entre 120 y 320°C. La reacción entre
el cloro y la alúmina en presencia de sulfuro o de oxisulfuro
de carbono se efectúa de preferencia a presión atmosférica,
aunque también convienen otras presiones. Los reactivos de-
25 ben ser inyectados al mismo tiempo a la entrada del reactor
en una relación molar de cloro o HCl/sulfuro de carbono u oxí-
sulfuro de carbono comprendida, preferiblemente, entre 0,5 y
10 y más especialmente entre 3 y 7. Estos reactivos, manteni-
dos en esta relación molar, pueden ser inyectados solos, pero
30 es preferible diluirlos con un gas inerte como el nitrógeno.

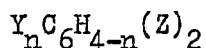
1 Para obtener un catalizador con un contenido en cloro que
permita obtener un catalizador activo, es necesario que la
cantidad de cloro inyectada represente un porcentaje con
respecto al catalizador comprendido entre 5 y 100 % y más
5 especialmente comprendido entre 15 y 60 % en peso.

El catalizador así obtenido después de la cloración
posee una cierta actividad para la isomerización de las para-
finas y el reformado, pero esta actividad disminuye con el
tiempo. Para mantener esta actividad catalítica, se puede
10 inyectar de forma continua, un promotor como el ácido clor-
hídrico o un compuesto capaz de engendrar ácido clorhídrico,
como el cloro o los hidrocarburos clorados, es decir, uno
cualquiera de los productos de sustitución parcial o total
de los hidrocarburos saturados o insaturados conteniendo de
15 1 a 20 átomos de carbono. Los hidrocarburos clorados que pue-
den servir para introducir en forma continua cloro sobre el
catalizador, son cloruros tales como, por ejemplo, tetraclo-
ruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, cloruro de
metilo, cloruro de etilo, cloruro de isopropilo, cloruro de
20 terc-butilo, dicloroetano y hexacloroetano. Estos compuestos
clorados, el cloro o el ácido clorhídrico, son introducidos
de preferencia en solución en la carga. Su contenido, expre-
sado en cloro, está comprendido preferiblemente entre 10 y
10⁴ partes por millón de partes en peso de carga.

25 El catalizador puede ser igualmente activado por
otros promotores que son compuestos aromáticos que contienen
por lo menos dos grupos seleccionados entre hidroxilo, hidro-
carbiloxi y oxo. El compuesto aromático es un compuesto que
responde, por ejemplo, a la fórmula $(R)_m Ar(Z)_x$, donde x es
30 un número entero por lo menos igual a 2 (preferiblemente de

1 2 a 4), m es igual a 0 o es un número entero, la suma (x + m)
siendo como máximo igual a la valencia máxima de Ar, Ar es un
radical aromático y los m grupos R, iguales o diferentes, son
sustituyentes, por ejemplo, átomos de halógeno o radicales
5 monovalentes de hidrocarburos que, por ejemplo, pueden conte-
ner cada uno de ellos de 1 a 20 átomos de carbono. Los grupos
Z, iguales o diferentes, son seleccionados entre el grupo for-
mado por -OH, =O y -OR', siendo R' un radical monovalente de
hidrocarburo, por ejemplo alquilo, conteniendo de preferencia
10 de 1 a 6 átomos de carbono. En estos compuestos, ciertos ci-
clos aromáticos pueden ser sustituidos por ciclos conjugados
carbonados que comprenden heteroátomos, principalmente nitró-
geno y oxígeno. También se puede utilizar una mezcla de com-
puestos de estos diversos tipos.

15 Preferiblemente, el compuesto aromático es un compues-
to que contiene por lo menos un ciclo bencénico de fórmula
general



20 donde los n grupos Y pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo,
cicloalquilo o arilo, condensados o no con el ciclo bencéni-
co, o grupos electronegativos, como cloro u otro halógeno.
Por ejemplo, Y puede ser metilo, etilo, n-propilo, isopropilo,
n-butilo, isobutilo o terc-butilo; n es un número que puede
25 adquirir los valores 0, 1, 2, 3 y 4. Como ejemplos de compues-
tos que contienen por lo menos un ciclo bencénico sustituido
por dos grupos hidroxilo o dos grupos oxo como mínimo, mencio-
naremos, para los compuestos que contienen un solo ciclo ben-
cénico, los siguientes: pirocatecol, resorcinol, hidroquino-
na, benzoquinona, quinhidrona y sus derivados sustituidos,
30 3,4-dihidroxitolueno, clorocatecoles, fluorocatecoles o bromoca-

1 tecoles, clororesorcinoles, fluoresorcinoles o bromoresorci-
noles, clorohidroquinonas, fluorhidroquinonas o bromohidro-
quinonas, cloroquinonas, fluorquinonas o bromoquinonas tales
5 como, por ejemplo, 4-clorocatecol, 4-clororesorcinol, tetra-
clorohidroquinona, tetrafluorocatecol, cloranil, fluoranil,
2-cloro-1,4-benzoquinona, 4-cloro-1,2-benzoquinona, 2,5-dime-
til-1,4-benzoquinona; para los polifenoles: pirogalol, hidro-
xiquinol, floroglucinol; para los compuestos que contienen
10 varios ciclos bencénicos: 1,3-dihidroxi-naftaleno, 2,3-dihidroxi-
naftaleno, ácido 1,3-dihidroxi-naftalen-5,7-disulfónico,
los 1,2-dihidroxi y 9,10-dihidroxi-antracenos, 1,2,10-trihidroxi-
antraquinona, 3,4-dihidroxi-fenantreno, 2,5-dimetil-1,4-nafto-
quinona, 2-cloro-1,4-naftoquinona, 1,4-naftoquinona, 5-hidroxi-
1,4-naftoquinona, 1,8-dihidroxi-2-metil-antraquinona,
15 6-bromo-1,4-dihidroxi-9,10-antraquinona, 1,4-dihidroxi-9,10-
antraquinona, 1,4-antraquinona, 9,10-fenantraquinona, 9,10-
antraquinona, acenaftenquinona, alizarina, ácido cloranílico,
y 1,2,7-trihidroxi-9,10-antraquinona.

20 Como compuestos portadores de radicales hidrocarbilo-
oxi, mencionaremos los siguientes: 1(2 o 3)-metoxifenol, éter
dimetílico de pirocatecol, éter dietílico de resorcinol, éter
dimetílico de hidroquinona, 3-metoxi-4-hidroxi-tolueno, éter
dietílico de 2-isopropilhidroquinona, los éteres dimetílicos
25 de los cloro-, flúor- y bromo-pirocatecoles, resorcinoles e
hidroquinonas, el éter trimetílico del floroglucinol, el
éter trimetílico del pirogalol, 2,3(2,6) (o 3,5)-dimetoxife-
nol, 3,4,5-trimetoxifenol, 2,3-dimetoxinaftaleno, 1-hidroxi-
3-metoxinaftaleno y 4,5-dihidroxi-7-metoxiantraquinona.

30 En el caso en que se utilicen como promotores los com-
puestos aromáticos antes definidos, la cloración por el clo-

1 ro o por el ácido clorhídrico en presencia de sulfuro de car-
bono o de oxisulfuro de carbono puede ser efectuada antes,
después y/o durante la introducción del compuesto aromático.
Los compuestos poli(hidroxi, hidrocarbiloxi u oxo)aromáticos
5 pueden ser introducidos sobre el catalizador de diversas for-
mas. Se pueden utilizar las técnicas clásicas de impregna-
ción como, por ejemplo, poniendo en contacto el catalizador
con una solución del compuesto seleccionado en un disolvente
conveniente, por ejemplo el agua, un hidrocarburo clorado o
10 un hidrocarburo saturado o no. También se puede efectuar esta
introducción durante la cloración, utilizando una solución
del compuesto seleccionado en sulfuro de carbono, en oxisul-
furo de carbono o en un hidrocarburo clorado o arrastrando
dicho compuesto en el gas inerte utilizado durante la clora-
15 ción. También se puede clorar primero el catalizador e intro-
ducir a continuación el compuesto aromático en solución en el
hidrocarburo a isomerizar. De cualquier forma, el compuesto
aromático debe ser introducido en una o varias veces, en un
tiempo perfectamente ajustado para que, después de la intro-
20 ducción, el catalizador contenga de 0,001 a 20 % y preferible-
mente de 0,01 a 10 % en peso del compuesto aromático.

Esta invención se refiere por lo tanto a un cataliza-
dor preparado de la forma antes descrita e igualmente a la
utilización de este catalizador para la isomerización de los
25 hidrocarburos saturados y más especialmente para la isomeri-
zación de los hidrocarburos alifáticos o nafténicos que permi-
ten obtener productos con un índice de octano más elevado que
la carga y que, por lo tanto, pueden ser utilizados en los
carburantes, es decir, los hidrocarburos alifáticos o nafté-
30 nicos ramificados y/o no ramificados, C_4 y superiores, con un

1 punto de ebullición inferior a 200°C y más especialmente los
hidrocarburos alifáticos o nafténicos de 4 a 7 átomos de car-
bono por molécula como, por ejemplo, n-butano, n-pentano, n-
5 hexano, los metilpentanos, metilciclopentano, ciclohexano,
heptano o sus mezclas. Si se desea isomerizar las parafinas
normales solamente, la carga puede ser tratada con anteriori-
dad para separar las n-parafinas de otros hidrocarburos uti-
lizando técnicas de separación como, por ejemplo, los tami-
ces moleculares. Como ejemplos de mezclas industriales conte-
10 niendo estos hidrocarburos, podemos mencionar los productos
de cabeza de destilación directa o las fracciones de nafta
ligera o todavía las fracciones ligeras hidrogenadas del cra-
queo a vapor.

15 En este procedimiento de isomerización de los hidro-
carburos saturados, la carga se pone en contacto con el ca-
talizador antes descrito en presencia de hidrógeno y a una
temperatura comprendida entre 25 y 400°C y más especialmente
comprendida entre 80 y 180°C. Los hidrocarburos pueden ser
20 mantenidos en el reactor ya sea en forma líquida o en forma
gaseosa y por lo tanto, la reacción puede efectuarse a una
presión comprendida entre la atmosférica y 150 kg/cm² y pre-
feriblemente entre 10 y 70 kg/cm². La reacción debe efectuar-
se en presencia de hidrógeno con una relación molar de hidró-
25 geno/hidrocarburo comprendida, por ejemplo, entre 0,01 y 20
y preferiblemente entre 1,5 y 10. La velocidad espacial de
introducción del hidrocarburo en el reactor está comprendida
entre 0,05 y 10 v.v.h. y de preferencia entre 0,2 y 5,0 v.v.h.

30 La carga debe ser ventajosamente desprovista del azu-
fre, del agua y de los hidrocarburos aromáticos.

La preparación del catalizador y su utilización para

1 la isomerización de las parafinas a baja temperatura están
ilustradas por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1 (comparativo)

5 En un reactor se introducen 100 g de un catalizador
de reformado comercial constituido por una alúmina de gran
superficie ($350 \text{ m}^2/\text{g}$) y conteniendo 0,35 % en peso de platino
y 0,4 % en peso de cloro, se calienta a 230°C y se somete a
una corriente de nitrógeno cuyo caudal es igual a 60 litros
10 igual a 12 litros por hora. Se interrumpe la inyección de clo
ro, se sustituye el nitrógeno por hidrógeno y después se efec
túa la reacción de isomerización del n-pentano en las condi
ciones siguientes: presión: $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$; temperatura: 150°C ;
caudal de hidrógeno: 60 litros por hora; caudal del n-C₅:
15 $150 \text{ cm}^3/\text{hora}$; contenido en agua del n-C₅: < 5 ppm en peso.

El efluente sólo contiene de 0,5 a 1 % de isopenta
no, lo que demuestra que el cloro utilizado solo es incapaz
de activar eficazmente el catalizador de platino sobre alú
mina.

20 EJEMPLO 2

Se repite la experiencia anterior introduciendo, al
mismo tiempo que el cloro, sulfuro de carbono con un caudal
igual a 10 g por hora. Los resultados de la isomerización del
n-pentano efectuados en las mismas condiciones que en el Ejem
25 plo 1, se encuentran en la tabla siguiente:

30

1

TABLA I

Producto, % en peso	Tiempo en horas	10	50	100	200
<C ₅		0,5	0,43	0,40	0,30
iso-C ₅		72,3	72,22	71,0	65,5
n-C ₅		27,2	27,35	28,6	34,2

5

EJEMPLO 3

10

Se repite la experiencia anterior modificando las condiciones de isomerización del pentano en el sentido de que se introduce de forma continua en el pentano cloruro de terc-butilo con un contenido igual a 5000 ppm en peso. Los resultados se encuentran en la Tabla II. Se obtienen resultados idénticos sustituyendo el cloruro de terc-butilo por ácido clorhídrico, cloro o cloruro de metilo.

15

TABLA II

Producto, % en peso	Tiempo en horas	10	50	100	300	500	800
<C ₅		1,0	1,2	1,0	0,8	0,75	0,8
iso-C ₅		68,5	70,4	72,0	72,0	72,50	72,0
n-C ₅		30,5	28,4	27,0	27,2	26,75	27,2

20

EJEMPLO 4

25

Se impregnan 100 g de un catalizador de reformado comercial, constituido por una alúmina de gran superficie (350 m²/g), conteniendo 0,6 % en peso de platino, con una solución de pirocatecol en cloroformo a la temperatura ambiente y de tal manera que el contenido en pirocatecol después de la evaporación del cloroformo sea igual al 3 % en peso. A continuación el catalizador se lleva a 150°C durante 2 horas, bajo corriente de nitrógeno. Entonces se carga en el reactor de

30

1 isomerización que se lleva a 250°C bajo corriente de nitrógeno, cuyo caudal es igual a 50 litros por hora. Se introduce ácido clorhídrico gaseoso y el oxisulfuro de carbono con los caudales respectivamente iguales a 20 litros por hora y a
 5 15 g por hora, durante 2 horas. Entonces se sustituye el nitrógeno por hidrógeno y después se efectúa la reacción de isomerización del n-pentano en las condiciones siguientes: Presión: 20 kg/cm³; temperatura: 125°C; caudal de hidrógeno: 60 litros por hora; caudal de n-C₅: 150 cm³/hora; contenido en
 10 agua del n-C₅: <5 ppm en peso. Los productos que son analizados por cromatografía en fase de vapor, tienen la composición presentada en la Tabla III.

TABLA III

15 Producto, <u>% en peso</u>	Tiempo en horas	10	50	100	300
	<C ₅		0,1	0,30	0,30
iso-C ₅		36,0	55,0	58,3	59,45
n-C ₅		63,9	44,7	41,4	40,2

EJEMPLOS 5 a 10

20 Se impregnan 100 g de un catalizador constituido por una alúmina cuyo contenido en alúmina es igual al 80 % en peso aproximadamente, cuya superficie es igual a 400 m²/g y conteniendo 0,35 % en peso de platino (en el Ejemplo 6 el platino es sustituido por paladio), con una solución de un
 25 compuesto poli(hidroxi, hidrocarbiloxi u oxo)aromático en cloroformo, a la temperatura ambiente, de tal manera que el contenido en compuesto aromático sea, después de evaporación del disolvente, igual al porcentaje en peso con respecto al catalizador dado en la Tabla IV. El catalizador se carga entonces
 30

1 en el reactor de isomerización que es llevado a 275°C en co-
rriente de nitrógeno, cuyo caudal es igual a 30 litros por ho-
ra. Se introduce cloro y sulfuro de carbono con unos caudales
respectivamente iguales a 15 litros por hora y 15 g por hora,
5 durante hora y media. Entonces se sustituye el nitrógeno por
hidrógeno y se efectúa la reacción de isomerización de una
esencia ligera cuya composición en porcentaje en peso es la
siguiente: isopentano: 17,6; n-pentano: 28,0; isohexanos:
24,7; n-hexano: 24,6; naftenos: 4,1; n-heptano: 1. Las con-
10 diciones del ensayo son las siguientes:

- temperatura: 130°C
- presión en el reactor: 40 kg/cm²
- relación molar H₂/hidrocarburos: 2,5
- caudal de la esencia ligera: 1 v.v.h. (volumen/volumen de
15 catalizador/hora)
- contenido en agua de la carga: <10 ppm en peso.

Los resultados están presentados en la Tabla IV,
donde se da el porcentaje con respecto al catalizador del com-
puesto aromático seleccionado y el análisis del efluente des-
20 pués de 50 y 100 horas de marcha.

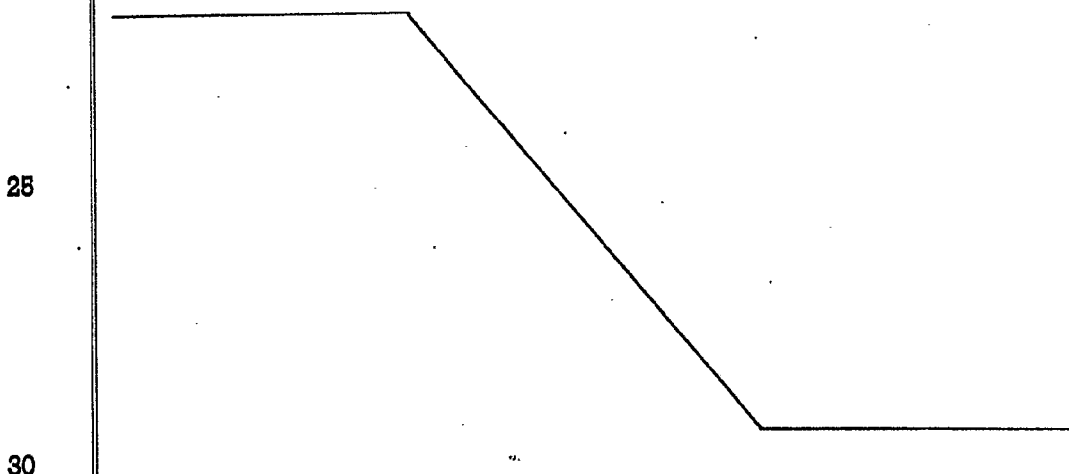


TABLA IV

Ej. nº	Compuestos	Cantidad, % en peso	Análisis después de 50 h.			Análisis después de 100 horas		
			< C ₅ %	% iso-C ₅ Σ C ₅	iso-C ₆ Σ C ₆	% < C ₅	% iso-C ₅ Σ C ₅	% iso-C ₆ Σ C ₆
5	Pirocatecol	1,8	0,25	74,5	86,8	0,25	74,0	86,0
6	Clorohidroquinona	1,6	0,30	72,5	82,5	0,30	74,0	87,0
7	Fluoranil	2,5	0,20	68,5	75,0	0,25	70,5	77,0
8	Alizarina	4,0	0,35	71,0	84,0	0,30	73,0	84,5
9	Antraquinona	5,0	0,20	50,0	65,0	0,25	58,5	70,0
10	4-Metoxifenol	2,0	0,15	62,0	70,5	0,20	69,5	80,0

1

5

10

15

20

25

30

1

	<u>Ej. n°</u>	<u>Compuestos</u>	<u>Cantidad, % en peso</u>	<u>Anál: <0,5 %</u>
5	5	Pirocatecol	1,8	0,25
	6	Clorohidroquinona	1,6	0,30
	7	Fluoranil	2,5	0,20
	8	Alizarina	4,0	0,35
	9	Antraquinona	5,0	0,20
10	10	4-Metoxifenol	2,0	0,15

15

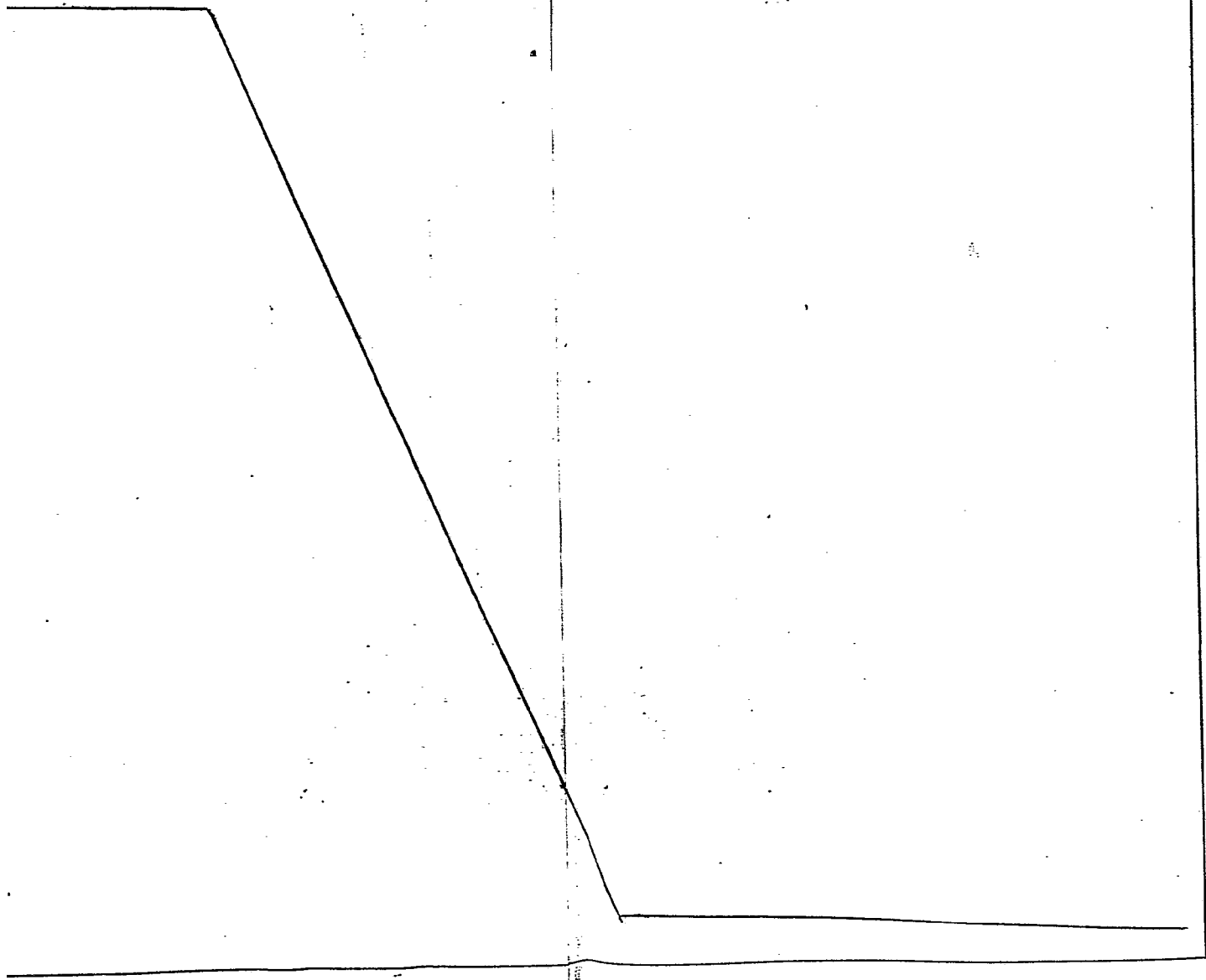
20

25

30

TABLA IV

Cantidad, % en peso	<u>Análisis después de 50 h.</u>			<u>Análisis después de 100 horas</u>		
	<u><C₅ %</u>	<u>% iso-C₅</u> <u>ΣC₅</u>	<u>iso-C₆</u> <u>ΣC₆</u>	<u>% <C₅</u>	<u>% iso-C₅</u> <u>ΣC₅</u>	<u>% iso-C₆</u> <u>ΣC₆</u>
1,8	0,25	74,5	86,8	0,25	74,0	86,0
1,6	0,30	72,5	82,5	0,30	74,0	87,0
2,5	0,20	68,5	75,0	0,25	70,5	77,0
4,0	0,35	71,0	84,0	0,30	73,0	84,5
5,0	0,20	50,0	65,0	0,25	58,5	70,0
2,0	0,15	62,0	70,5	0,20	69,5	80,0



EJEMPLO 11

En un reactor de isomerización se introducen 100 g de un catalizador constituido por una alúmina de alto contenido en alúmina η , cuya superficie es igual a $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y conteniendo 0,35 % en peso de platino y se llevan a 280°C , bajo una corriente de nitrógeno cuyo caudal es igual a 50 l/h. Se introduce cloro y sulfuro de carbono con unos caudales respectivamente iguales a 15 litros por hora y 15 g por hora, durante una hora. Después de barrer con nitrógeno a 280°C , se lleva la temperatura a 150°C y se sustituye el nitrógeno por hidrógeno. Entonces se introduce una solución de benzoquinona en n-pentano (2 g/l), cuyo caudal es igual a $100 \text{ cm}^3/\text{hora}$. Así se hacen pasar 400 cm^3 de esta solución. Se efectúa la isomerización del n-pentano en las condiciones del Ejemplo 4. Los resultados se dan en la Tabla V.

TABLA V

Producto, % en peso	Tiempo en horas	10	20	40	80	120
$<C_5$ %		0,15	0,15	0,20	0,20	0,25
iso- C_5		35,0	45,0	52,0	56,0	60,5
n- C_5		64,85	54,85	47,8	43,8	39,25

EJEMPLO 12

Se introducen 50 g de un catalizador de reformado comercial, constituido por una alúmina γ cuya superficie es igual a $250 \text{ m}^2/\text{g}$ y conteniendo 0,34 % en peso de platino, en un reactor de isomerización y se llevan a 300°C en corriente de nitrógeno cuyo caudal es igual a 50 litros por hora. Se introduce cloro y sulfuro de carbono con unos caudales respectivamente iguales a 12 litros por hora y 10 g por hora, duran

1 te media hora y después, dejando pasar el cloro al mismo cau-
dal, se introduce durante una hora una solución de 1,2-dime-
toxibenceno en sulfuro de carbono conteniendo 10 % en peso de
5 1,2-dimetoxibenceno, cuyo caudal es igual a 10 g/h. Se efectúa
la isomerización del n-pentano en las condiciones de los Ejem-
plos 5 a 10. Los resultados se encuentran en la Tabla VI.

TABLA VI

	Tiempo en horas	10	20	50	100	200
10 <u>Producto, % en peso</u>						
<C ₅		0,85	0,9	0,95	0,85	0,80
Isopentano		65,50	69,0	70,05	70,50	71,0
n-pentano		33,65	30,1	29,0	28,65	28,2

15 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un cataliza-
dor, que comprende la incorporación a una alúmina de halógeno
y por lo menos un compuesto de un metal seleccionado entre el
20 grupo formado por los metales del grupo VIb y del grupo VIII,
cuyo procedimiento se caracteriza por incorporar el halógeno
mediante una mezcla que contiene:

- 1) por lo menos un agente clorado seleccionado entre cloro y
ácido clorhídrico y
- 25 2) por lo menos un compuesto de carbono seleccionado entre
sulfuro de carbono y oxisulfuro de carbono.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
el que se introduce de 1 a 20 % en peso de cloro en el cata-
lizador.

30 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en

1 el que se introduce de 4 a 15 % en peso de cloro en el catalizador.

5 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 2 y 3, en el que la incorporación de halógeno interviene después de la incorporación del compuesto de metal a la alúmina.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se incorpora igualmente a la alúmina un compuesto polihidroxi-, polioxo- o polihidrocarbiloxi-aromático.

10 6. Un procedimiento según una de las Reivindicaciones 1 a 5, en el que la incorporación de halógeno se efectúa a una temperatura de 100 a 400°C.

15 7. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que la relación molar de agente clorado/compuesto de carbono está comprendida entre 0,5 y 10.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que se utiliza una mezcla de cloro y sulfuro de carbono.

20 9. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que se utiliza una mezcla de ácido clorhídrico y sulfuro de carbono.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que la incorporación de halógeno va seguida de un tratamiento con hidrógeno entre 100 y 500°C.

25 11. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 10, en el que el compuesto de metal es un compuesto del platino.

30 12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN CATALIZADOR.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado -
en la presente memoria descriptiva que consta de veinte pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 16 de Abril de 1.974

5 BERNARDO UNGRIA
P.P. 

10

15

20

25

30