

P - 2292

182598

Case 618.



23

23 FEB. 1948

182598

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 310 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR HIDROCARBUROS SATURADOS DE CADENA RAMIFICADA".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para producir hidrocarburos saturados de cadena ramificada haciendo reaccionar isoparafinas con olefinas en presencia de un catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno. El invento se refiere más especialmente a una combinación de operaciones relacionadas



182598

y cooperantes mediante la cual el procedimiento puede llevarse a cabo con más eficacia.

La reacción de isoparafinas con olefinas en presencia de fluoruro de hidrógeno como catalizador ha sido hasta ahora propuesta como método de producir un valioso combustible de gran valor anti-detonante para motores, adecuado para motores de aviación y como agente de mezcla para aumentar el valor anti-detonante de otros combustibles para motores. En el procedimiento previamente propuesto para hacer reaccionar isoparafinas con olefinas, una mezcla líquida de isoparafinas y olefinas se agitaba junto con fluoruro de hidrógeno líquido hasta que la reacción estaba terminada, y la mezcla resultante se dejaba luego reposar a fin de separar del fluoruro de hidrógeno el producto hidrocarburado. Hasta ahora, no se han creado medios adecuados para reactivar o recuperar el catalizador en una forma continua. El presente invento combina cierto número de operaciones para recuperar y reactivar el catalizador de fluoruro de hidrógeno, con lo cual el coste del catalizador para el proceso se reduce de modo material y se mejora el producto hidrocarburado del proceso.

El presente invento comprende alcoholizar isoparafinas con olefinas en presencia de un catalizador de alcoholación, que comprende fluoruro de hidrógeno, en una zona de reacción, separar del catalizador usado una corriente de productos de reacción hidrocarbурados, devolver una porción del catalizador usado a



182598

la zona de reacción, someter a destilación fraccionada fluoruro de hidrógeno purificado procedente de otra porción de catalizador usado de la zona de reacción en una primera etapa de recuperación, recuperar separadamente
5 de los productos de reacción hidrocarburos separados fluoruro de hidrógeno disuelto por destilación fraccionada en una segunda etapa de recuperación, y devolver fluoruro de hidrógeno de cada una de las dos etapas de recuperación a la zona de reacción.

10 El presente invento crea además, en un procedimiento para hacer reaccionar isoparafinas con olefinas para producir hidrocarburos saturados de cadena ramificada en el cual una mezcla de hidrocarburos que contiene proporciones sustanciales de dichas isoparafinas y de
15 dichas olefinas es sometida a condiciones de alcoholación en presencia de un catalizador de fluoruro de hidrógeno, la mejora que comprende separar una corriente de fluoruro de hidrógeno usado de la zona de reacción de alcoholación y someterla a una primera destilación fraccionada para separar
20 de este modo material orgánico como condensado de reflujo y fluoruro de hidrógeno purificado como vapor, condensar y devolver una porción del fluoruro de hidrógeno purificado a dicha zona de reacción, someter una segunda porción del fluoruro de hidrógeno purificado a una segunda
25 destilación fraccionada para separar de este modo una mezcla de agua y fluoruro de hidrógeno como condensado de reflujo, y devolver a la zona de reacción fluoruro de hidrógeno virtualmente exento de agua.

23 FEB 1948



182598

El invento crea también, en un procedimiento de la clase expuesta en el párrafo anterior, la mejora que comprende separar una corriente de fluoruro de hidrógeno usado de los productos hidrocarbureados de la reacción de alcoholación y someterla a destilación fraccionada, para separar de este modo material orgánico como condensado de reflujo y fluoruro de hidrógeno purificado como vapor, y condensar y devolver a la operación de alcoholación el fluoruro de hidrógeno así purificado.

Una realización específica del presente invento comprende un procedimiento para hacer reaccionar isobutano con butilenos, que incluye cargar una alimentación normalmente gaseosa que contiene isobutano y butilenos junto con isobutano devuelto al ciclo, bajo presión suficiente para mantenerlos en la fase líquida, a una zona de reacción, en la cual los hidrocarburos son íntimamente mezclados con un catalizador de fluoruro de hidrógeno líquido a una temperatura de alcoholación durante un tiempo suficiente para completar la reacción entre las isoparafinas y las olefinas y formar una emulsión de productos hidrocarbureados y fluoruro de hidrógeno, descargar dicha emulsión de productos hidrocarbureados y fluoruro de hidrógeno a una zona de sedimentación donde una proporción sustancial del fluoruro de hidrógeno es separada de los productos hidrocarbureados, devolver dicho fluoruro de hidrógeno a la zona de reacción, someter los productos hidrocarbureados separados a un primer fraccionamiento para separar por arriba, como vapor, de un condensado de reflujo, propano y fluoru-



182598

ro de hidrógeno disuelto, condensar y devolver el fluoruro de hidrógeno a la zona de reacción, someter dicho condensado de reflujo a un segundo fraccionamiento para separar una fracción de isobutano de un segundo condensado de reflujo, devolver dicha fracción de isobutano a la zona de reacción, seguir fraccionando y tratando dicho segundo condensado de reflujo para producir un combustible de elevado índice de octano para motores, retirar de modo continuo de la zona de reacción una corriente de catalizador de fluoruro de hidrógeno usado, fraccionar por separado dicho fluoruro de hidrógeno usado para separar vapores de fluoruro de hidrógeno purificado y cualesquiera hidrocarburos ligeros por encima de un tercer condensado de reflujo que comprende esencialmente polímeros, y retirar dicho tercer condensado de reflujo, someter una porción del fluoruro de hidrógeno purificado todavía a otra destilación fraccionada para separar de este modo fluoruro de hidrógeno relativamente seco como producto en forma de vapor y una mezcla de agua y fluoruro de hidrógeno como condensado de reflujo, y condensar y devolver a la zona de reacción el fluoruro de hidrógeno seco y purificado.

El fluoruro de hidrógeno es ligeramente soluble en hidrocarburos. Por consiguiente, los productos de la zona de reacción contendrán una pequeña cantidad, del orden de 1%, de fluoruro de hidrógeno disuelto. La operación de fraccionamiento que sigue a la zona de reacción se lleva a cabo de modo que se separen cualquier propano u otros gases ligeros presentes, y también el fluoruro de



182598

2

hidrógeno disuelto. A fin de separar el fluoruro de hidrógeno, que tiene un punto de ebullición más alto que el butano o el propano, es necesario vaporizar una cantidad relativamente grande de hidrocarburos. Si de los

5 productos de reacción no ha de separarse propano, el fluoruro de hidrógeno puede separarse por vaporización, condensación y calentamiento a reflujo de hidrocarburos de punto de ebullición más alto. Esta operación de separar y recuperar del producto el fluoruro de hidrógeno disuelto

10 es importante, porque su presencia en el producto final crearía un serio problema de corrosión y posibles peligros para la salud e incrementaría la cantidad de catalizador que habría de añadirse al proceso.

El catalizador de fluoruro de hidrógeno

15 tiende a perder una proporción importante de su actividad después de un periodo de uso. Esta disminución en la actividad se debe principalmente a dos factores, a saber: la contaminación del fluoruro de hidrógeno con material orgánico y la dilución con agua. Aunque no se sabe si la

20 naturaleza de la contaminación es un efecto de disolución o una débil combinación química, se ha descubierto que este material orgánico contaminador puede separarse, y la actividad del catalizador restaurarse, calentando y separando por destilación el fluoruro de hidrógeno activo.

25 Después de la destilación queda un material orgánico que contiene polímeros de hidrocarburos.

El fluoruro de hidrógeno tiene una mayor afinidad para el agua y es muy difícil separar el agua



182598

del catalizador por cualesquiera métodos ordinarios de deshidratación. Aun cuando la carga entrante puede estar casi seca, el catalizador, no obstante, acumulará agua gradualmente. Este agua no solamente reduce la actividad del catalizador, sino que hace también que el fluoruro de hidrógeno sea más corrosivo para el aparato en el cual se trata. Es deseable mantener por debajo de 10% aproximadamente la concentración del agua en el fluoruro de hidrógeno.

10 En el procedimiento del invento, el agua es separada del catalizador en una operación de fraccionamiento en la cual el fluoruro de hidrógeno virtualmente seco es separado por destilación y una mezcla de fluoruro de hidrógeno y agua es retirada como condensado de reflujo. Esta mezcla puede ser una mezcla de punto de ebullición constante, que contenga aproximadamente 35 a 40% de fluoruro de hidrógeno o cualquier otra mezcla de contenido superior en fluoruro de hidrógeno.

20 Para poner en contacto los reactivos hidrocarburoados con el catalizador líquido en la zona de reacción puede emplearse cualquier aparato o reactor adecuados. Es esencial, solamente, que entre los dos líquidos se mantenga un contacto muy íntimo durante un período de tiempo suficiente para la reacción. En general se usa alguna forma de agitación, tal como mezcla, removido, etc., que produce una mezcla o emulsión íntimas de hidrocarburo y fluoruro de hidrógeno. En una forma particular de aparato representada en el dibujo, esta agitación se ob-



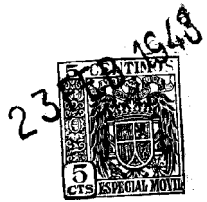
27 1948

182598

tiene devolviendo continuamente al ciclo una gran porción de los reactivos en el tanque de tiempo a través de un refrigerador exterior y haciendo que esta emulsión pase a través de aberturas bastante pequeñas en una serie de placas horizontales colocadas en el tanque de tiempo, con lo cual se mantiene un íntimo contacto entre las fases de fluoruro de hidrógeno y de hidrocarburo. Una corriente de reactivos nuevos es añadida constantemente a la emulsión que circula nuevamente y una porción de los productos de reacción es retirada de modo continuo de la emulsión que circula nuevamente. Se dispone una sección de sedimentación en el tanque de tiempo por encima de la salida a la tubería de recirculación, donde la mayor parte del fluoruro de hidrógeno en la porción de los productos de reacción retirados puede sedimentar volviendo de nuevo a la corriente que circula de nuevo. Esta sección de sedimentación puede eliminar la necesidad de un sedimentador exterior, ya que es posible separar todo el fluoruro de hidrógeno residual arrastrado con los productos de la reacción en la columna fraccionadora para la separación del propano.

El dibujo diagramático anejo representa una forma específica de aparato que incorpora los detalles del invento y en el cual puede llevarse a cabo el procedimiento del invento.

Con referencia al dibujo, una carga normalmente gaseosa consistente esencialmente en isobutano, butilenos y butano se hace pasar como líquido a presión



182598

por la tubería 1, la válvula 2 y la bomba de carga 3 a la tubería 4. La carga se combina en la tubería 4 con fracción de isobutano devuelta al ciclo procedente de la tubería 51. La alimentación combinada procedente de la tubería 4 es admitida luego en la tubería 13 que contiene una emulsión recirculante de fluoruro de hidrógeno e hidrocarburos. La mezcla resultante se hace pasar luego por la bomba 6, la tubería 7 y la válvula 8 al tanque de tiempo 9, en el cual la interacción de los hidrocarburos olefínicos e isoparafínicos queda virtualmente terminada. Una gran parte de la emulsión de hidrocarburos y fluoruro de hidrógeno procedente del tanque de tiempo 9 es retirada por la tubería 10 y la válvula 11, a través del refrigerador 12, en el cual una parte del calor de la reacción es derivado y, desde allí, a través de la tubería 13 y la válvula 14 a la bomba de recirculación 6. La combinación del tanque de tiempo 9 con el sistema de recirculación de la emulsión comprende la zona de reacción.

Una porción más pequeña de la emulsión de hidrocarburos y fluoruro de hidrógeno procedente del tanque de tiempo 9 pasa a través de la tubería 15, la válvula 16, al sedimentador de alcoholación 17, donde el fluoruro de hidrógeno es sedimentado separándose en una capa inferior y siendo retirado a través de la tubería 18 y la válvula 19, como luego se explica. El hidrocarburo procedente del sedimentador de alcoholación 17 pasa a través de la tubería 20, la válvula 21, la bomba 22, y



182598

la tubería 23 al fraccionador 24. Los vapores proceden-
tes del fraccionador 24 pasan por la tubería 25 y la vál-
vula 26, el condensador 27 y la válvula 28 al receptor 29.
Esta columna de fraccionamiento separa el propano u otros
5 hidrocarburos relativamente ligeros y el fluoruro de hidró-
geno disuelto del producto. Sin embargo, es necesario some-
ter a reflujo una gran cantidad de hidrocarburo para separar
todo el fluoruro de hidrógeno disuelto. Este reflujo es
devuelto desde el receptor 29 por la tubería 30, la válvu-
10 la 31, la bomba 32 y la válvula 33 a la porción superior
del fraccionador 24. Cualquier propano gaseoso que puede
estar presente es separado por la tubería 34 y la válvula
35. El fluoruro de hidrógeno que se separa como capa infe-
rior pesada en el fondo del receptor 29 será retirado por
15 la tubería 36 y la válvula 37 para ser devuelto al proceso,
como luego se explica. El condensado de reflujo del fraccio-
nador 24 es retirado por la tubería 38 y la válvula 39 y
dirigido a una segunda operación de fraccionamiento en el
fraccionador 40. De este fraccionamiento, el producto de
20 arriba, consistente principalmente en isobutano, es reti-
rado por la tubería 41, la válvula 42, el condensador 43 y
la válvula 44 hacia el receptor 45. Cualesquiera gases
no condensables presentes serán separados por la tubería
46 y la válvula 47. El isobutano líquido pasa por la tu-
bería 48, la válvula 49, la bomba 50, la tubería 51 y la
25 válvula 52 al comienzo del proceso, donde es combinada
con la carga en la tubería 4. Un producto consistente en
n-butano y alcohilato es retirado por la tubería 91 y la

235



182598

válvula 92.

A fin de mantener la actividad del catalizador en el sistema de reacción, una pequeña parte del catalizador es reactivado continuamente como luego se describe. Una corriente de emulsión de hidrocarburo y fluoruro de hidrógeno es retirada de la tubería 7 de circulación de la emulsión por la tubería 53 y la válvula 54 a un sedimentador de emulsión 55, en el cual el fluoruro de hidrógeno sedimenta. La capa de hidrocarburo virtualmente libertada de fluoruro de hidrógeno es devuelta a la zona de reacción por la tubería 56 y la válvula 57. El catalizador de fluoruro de hidrógeno que contiene materiales contaminadores orgánicos se hace pasar desde el sedimentador de emulsión 55 por la tubería 58 y la válvula 59 hacia el fraccionador 60 en el cual se efectúa una separación en una fracción purificada de fluoruro de hidrógeno, retirada por arriba por la tubería 61 y la válvula 62, el condensador 63 y la válvula 64 hacia el receptor 65 equipado con una liberación convencional de gas, tubería 66 y válvula 67; y una fracción de hidrocarburo, consistente esencialmente en polímeros pesados, retirándose esta última del fondo del fraccionador 60 por la tubería 68 y la válvula 69. Una pequeña cantidad de hidrocarburos ligeros puede ser arrastrada también por arriba con el fluoruro de hidrógeno. El fluoruro de hidrógeno líquido purificado del receptor 65 es retirado a través de la tubería 70 y la válvula 71 y es luego dividido en dos corrientes, una de ellas que pasa por la tubería 70 al fraccionador 72, y la otra que pasa por la tubería



182598

73 y la válvula 74 para ser devuelta al ciclo a la etapa de alcoholación del proceso, como se describirá luego.

5 en el fraccionador 72, cualquier agua que esté presente en el fluoruro de hidrógeno es separada en el condensado de reflujo como una mezcla de agua y fluoruro de hidrógeno, de punto de ebullición constante, a través de la tubería 75 y la válvula 76. El fluoruro de hidrógeno seco es retirado por arriba del fraccionador 72 por la tubería 77, la válvula 78, el condensador 79 y la válvula 80 hacia el receptor 81. Se crean mediciones para la separación de cualesquiera gases no condensables de este receptor por la tubería 82 y la válvula 83. El fluoruro de hidrógeno líquido, seco y purificado, pasa por la tubería 84, la válvula 85, la bomba 86 y la válvula 87 para ser devuelto a la zona de reacción. Las corrientes combinadas de fluoruro de hidrógeno de las tuberías 84, 86, 18 y 73 son devueltas por la tubería 88 y la tubería 50 a la tubería 13 y a la zona de reacción. Puede añadirse nuevo catalizador de fluoruro de hidrógeno cuando sea necesario, por la tubería 89 y la

10

15

20

Se entenderá, por supuesto, que el invento no queda limitado a la forma específica de aparato representada y descrita en lo que antecede, ya que pueden utilizarse otras formas de aparato para conseguir, en esencia, los mismos resultados. Por ejemplo, la reactivación del catalizador de fluoruro de hidrógeno puede realizarse en una forma de aparato ligeramente diferente, no representada en el dibujo. El catalizador de fluoruro de hidrógeno

25



102598

usado que ha sido separado de la fase hidrocarburo es sometido a destilación fraccionada en una primera columna de fraccionamiento operada en condiciones adecuadas para separar fluoruro de hidrógeno relativamente seco y algunos hidrocarburos normalmente gaseosos por encima de un condensado de reflujo que consistirá en una mezcla fluoruro de hidrógeno-agua que contiene un mayor porcentaje de agua que la carga, pero no suficiente agua para ser excesivamente corrosivo, y material orgánico contaminante.

10 El condensado de reflujo procedente de este primer fraccionamiento se somete de nuevo a destilación fraccionada en una segunda columna de fraccionamiento a una temperatura algo mayor para descomponer los fluoruros de alcohol y para separar otra fracción de fluoruro de hidrógeno relativamente seco junto con algunos hidrocarburos, del segundo
15 condensado de reflujo que consistirá en una fase líquida orgánica pesada y una fase líquida que contiene fluoruro de hidrógeno y agua; la mezcla de punto de ebullición constante o una mezcla que contiene una mayor proporción de fluoruro
20 de hidrógeno que la mezcla de punto de ebullición constante.

Una dificultad que implican los procedimientos arriba descritos para la regeneración del catalizador reside en el control de la destilación fraccionada, de modo que la mezcla, más corrosiva, de punto de ebullición constante, de fluoruro de hidrógeno y agua, no se acumule en
25 ninguna parte del aparato, donde sería perjudicial. En el aparato representado en el dibujo, cualquier peligro de que la mezcla de punto de ebullición constante se acumule en



182598

la primera columna de regeneración queda eliminado manteniendo la temperatura de la parte superior del fraccionador suficientemente alta para asegurar que el agua es arrastrada por arriba. Una mezcla de punto de ebullición constante se vaporiza a aproximadamente 113°C a presión atmosférica, y a temperaturas superiores con presiones elevadas.

El segundo fraccionador para la regeneración del catalizador, representado en el dibujo, será de ordinario muy pequeño y puede construirse con materiales que resistan los efectos corrosivos de las mezclas fluoruro de hidrógeno-agua que se acumulan y que son retiradas como condensado de reflujo.

La gama preferida de condiciones de operación que pueden emplearse en un aparato tal como el representado y descrito en lo que antecede, para llevar a cabo el procedimiento del invento, puede ser aproximadamente como sigue:

La presión a la salida de la bomba de carga 3 y en la zona de reacción puede ser de 8.5 a 14 atmósferas. Sólo es necesario usar bastante presión para mantener en la fase líquida tanto el catalizador como el hidrocarburo. La temperatura en la zona de reacción puede estar en las proximidades de 38° a 52°C, aunque la reacción ocurrirá a temperaturas por debajo de -18°C. El tiempo de contacto entre el catalizador de fluoruro de hidrógeno y la carga hidrocarbonada, definido como el volumen de catalizador en la zona de reacción dividido por el volumen por minuto de hidrocarburo alimentado a la zona



182598

de reacción puede ser como desde 5 a unos 80 minutos. Aunque la relación de hidrocarburo a fluoruro de hidrógeno en la zona de reacción puede variar considerablemente, una relación adecuada estará en la escala de 0.5 a 20 partes de hidrocarburo por 1 parte de fluoruro de hidrógeno. La relación de isoparafina a olefina en la zona de reacción puede variar también considerablemente dependiendo de las demás condiciones, pero de ordinario estará en el campo de desde 1 a 10 proporciones moleculares de isoparafina por una proporción molecular de olefina.

Como ejemplo específico de una realización del procedimiento tal como puede llevarse a cabo en un aparato como el representado y arriba descrito: el material de carga es un gas de refinería que contiene 33% de isobutano, 31% de butilenos y el resto, en esencia, butano normal y pequeñas cantidades de propano. Está bajo suficiente presión para ser un líquido cuando se suministra a la tubería 1 y es descargado de la bomba 3 a presión de 10.3 atmósferas; se mezcla con una fracción de reciclo de isobutano procedente de la tubería 51 y con una emulsión de hidrocarburos y fluoruro de hidrógeno procedente de la tubería 13, y el material total se hace pasar luego por la bomba 6, después de la cual la presión es de 13 atmósferas. Por consiguiente, la caída de presión en el sistema de circulación de la emulsión es de unas 2.7 atmósferas.

El material reaccionado retirado por la tubería 15 y la válvula 16 es separado en una capa de fluoruro de hidrógeno y una capa de hidrocarburo y la capa de



182598

hidrocarburo es enviada a bomba por la tubería 23 al fraccionador 24. En este fraccionador, se separan pequeñas cantidades de propano y fluoruro de hidrógeno. El condensado de reflujo es fraccionado de nuevo en el fraccionador 40 para separar el isobutano no reaccionado que es devuelto al ciclo por la tubería 51 y la válvula 52 al comienzo del proceso. La relación de isobutano a olefinas en la carga es aproximadamente de 1 a 1. Sin embargo, cuando el isobutano devuelto al ciclo es combinado con la carga, la relación de isobutano a olefinas se convierte en aproximadamente 5 a 1. De la parte inferior del fraccionador 40, es retirado un producto que contiene 53% de butano normal y 47% de hidrocarburo alcohilado. Este material puede seguir siendo fraccionado por medios no representados en el dibujo, para separar el butano y el alcohilato de elevado punto de ebullición y la fracción deseada puede mezclarse entonces con isopentano y tratarse con un compuesto orgánico de plomo o de otro modo para producir una gasolina de aviación terminada.

Para la reactivación del catalizador de fluoruro de hidrógeno usado la relación del volumen de catalizador regenerado a alcohilato producido es aproximadamente de 1 a 30. Este es suficiente para mantener la actividad del catalizador. La diferencia de presión entre la aspiración y la descarga de la bomba de recirculación 6 es de unas 2.7 atmósferas y es suficiente para recircular la emulsión a través del sedimentador de emulsión. El paso a través del sedimentador de emulsión es normalmente contro-



182598

lado por la válvula 57. La capa de fluoruro de hidrógeno
es separada de la emulsión sedimentada por la tubería 58
hacia el fraccionador 60 de regeneración del catalizador.
Este fraccionador es operado a una presión de 12.2 atmós-
5 feras a una temperatura suficientemente alta para descom-
poner los compuestos contaminantes y para separar el fluo-
ruro de hidrógeno y el agua por arriba. Una porción de los
vapores de hidrocarburo es condensada y reflúida a la par-
te superior del fraccionador. Sólo pequeñas cantidades de
10 polímeros pesados son retirados de la parte inferior del
fraccionador 60 por la tubería 68. La presión en el frac-
cionador 60 es virtualmente la misma que la de la salida
de la bomba 6. La cantidad de fluoruro de hidrógeno purifi-
cado que se está enviando al fraccionador 72 para separar
15 el agua presente, depende de la cantidad de agua presente
en la carga.

Aunque el ejemplo dado describe un procedi-
miento para alcohilar isobutano con butilenos, el invento
no queda limitado a este procedimiento, sino que puede apli-
20 carse también a la alcohilación de otras isoparafinas, tales
como isopentano, con otras olefinas tales como propileno o
pentenos.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América el 30 de Julio de 1941
25 bajo el nº 404.607, se acoge a los beneficios del artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial, y a los
derivados del Decreto de Moratoria del 7 de Febrero de 1947.



182598

- O - N O T A - O -

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

5 1º. - Un procedimiento para producir hidrocarburos saturados de cadena ramificada haciendo reaccionar isoparafinas con olefinas, que comprende alcoholar dichas isoparafinas con dichas olefinas en presencia de un catalizador de alcoholación que comprende fluoruro de hidrógeno en una zona de reacción, separar una corriente
10 de productos de reacción hidrocarbureados del catalizador usado, devolver una parte de dicho catalizador usado a la zona de reacción, destilar fraccionalmente fluoruro de hidrógeno purificado de otra porción de dicho catalizador de
15 la zona de reacción en una primera etapa de recuperación, recuperar por separado fluoruro de hidrógeno disuelto de los productos de reacción hidrocarbureados separados por destilación fraccionada en una segunda etapa de recuperación, y devolver fluoruro de hidrógeno de cada una de dichas etapas de recuperación a dicha zona de reacción.
20

25 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual la porción de catalizador usado suministrada desde la zona de reacción a la primera etapa de recuperación, es sometida en ella a calentamiento y destilación y es separada con ello en una fracción en estado de vapor de fluoruro de hidrógeno purificado y una fracción residual de material orgánico, y dicha fracción de fluoruro de hidrógeno en estado de vapor es condensada



1948

182598

y, al menos en parte, devuelta a la zona de reacción.

3^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1^a, en el cual la porción de catalizador usado suministrada desde la zona de reacción a la primera etapa de recuperación es sometida a calentamiento y es destilada en una primera zona de fraccionamiento en vapores de fluoruro de hidrógeno purificado y materiales orgánicos residuales, dichos vapores son condensados, una porción del condensado resultante es devuelta a la zona de reacción, otra porción de dicho condensado es fraccionada en una segunda zona de fraccionamiento de la primera etapa de recuperación en vapor de fluoruro de hidrógeno esencialmente exento de agua y una mezcla líquida de agua y fluoruro de hidrógeno, el vapor esencialmente exento de agua es condensado y devuelto a la zona de reacción.

4^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual la corriente separada de productos de reacción hidrocarburoada es fraccionada en la segunda etapa de recuperación en una fracción de condensado de reflujo que comprende el alcohilato y en una fracción en estado de vapor que comprende hidrocarburos ligeros que hierven por debajo del alcohilato y fluoruro de hidrógeno, el fluoruro de hidrógeno es condensado desde dicha fracción en estado de vapor, y el fluoruro de hidrógeno condensado es devuelto a la zona de reacción.

5^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^a a 4^a, en el cual la corriente de productos de reacción hidrocarburoados separada



1948

182598

es fraccionada en una primera zona de fraccionamiento de la segunda etapa de recuperación en una fracción de condensado de reflujo que comprende el alcohilato y las isoparafinas no reaccionadas y en una fracción en estado de vapor que comprende hidrocarburos más ligeros y, virtualmente, todo el fluoruro de hidrógeno de dicha corriente de productos de reacción hidrocarbonados, dicho fluoruro de hidrógeno es condensado desde dicha fracción en estado de vapor, dicha fracción de condensado de reflujo es sometida a ulterior fraccionamiento en una segunda zona de fraccionamiento y es separado en ella en una fracción en estado de vapor que comprende en esencia isoparafina no reaccionada y en una fracción líquida que comprende el alcohilato, dicha fracción líquida es recuperada como un producto del proceso, la fracción en estado de vapor procedente de la segunda zona de fraccionamiento es condensada y la fracción de isoparafina ligera condensada resultante y el fluoruro de hidrógeno condensado son devueltos a la zona de reacción.

6º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual una mezcla de hidrocarburos virtualmente seca que comprende la olefina a reaccionar y la isoparafina en un exceso importante sobre la cantidad requerida para la reacción con dicha olefina, se mezcla con fluoruro de hidrógeno devuelto de la primera y segunda etapas de recuperación y con una porción de catalizador usado, los materiales mezclados se someten a tratamiento de alcohilación en la zona de reacción bajo una presión suficiente para mantener el catalizador de fluoruro de hi-



1948

182598

drógeno, dicha olefina y dicha isoparafina en fase virtual-
mente líquida, la corriente de productos de reacción hidro-
carburados se separa del catalizador usado por sedimentación en
una zona de sedimentación, la corriente de productos de reac-
5 ción hidrocarburados separada en dicha zona de sedimentación
es fraccionada en la segunda etapa de recuperación en un al-
coholato, que es recuperado como condensado de reflujo, y
en una corriente en forma de vapor que comprende fluoruro
de hidrógeno que es sometido a condensación, el condensado
10 resultante es devuelto a la zona de reacción, al menos una
parte del catalizador usado separado en dicha zona de sedi-
mentación es sometida a calentamiento y destilación en la
primera etapa de recuperación y el material orgánico resi-
dual separado de este modo de los vapores de fluoruro de
15 hidrógeno purificado es retirado e impedido de volver a la
zona de reacción, al paso que dichos vapores de fluoruro de
hidrógeno purificado procedentes de dicha destilación son
condensados y, al menos en parte, devueltos directamente a la
zona de reacción.

20 7º. - Un procedimiento según se reivindica
en el punto 1º, en el cual la porción de catalizador usado
suministrada desde la zona de reacción a la primera etapa
de recuperación es sometida a destilación fraccionada y en
ella es separada en vapor de fluoruro de hidrógeno purifi-
25 cado y relativamente seco y un primer condensado de reflujo
que comprende material orgánico, fluoruro de hidrógeno y
una proporción de agua mayor que la contenida en dicho ca-
talizador usado, dicho fluoruro de hidrógeno purificado y



1948

182598

relativamente seco es condensado y devuelto a la zona de
reacción, dicho primer condensado de reflujo es sometido
a otra destilación fraccionada separada a una temperatura
más elevada que en dicha primera destilación fraccionada
5 y con ello es separada en otra fracción en estado de vapor
de fluoruro de hidrógeno purificado relativamente seco y
un segundo condensado de reflujo consistente esencialmente
en material orgánico, fluoruro de hidrógeno y agua, dicho
segundo condensado de reflujo es retirado del proceso y
10 dicha fracción de vapor es condensada y devuelta a la zona
de reacción.

89. - En un procedimiento para hacer reac-
cionar isoparafinas con olefinas para producir hidrocarbu-
ros saturados de cadena ramificada, en el cual una mezcla
15 de hidrocarburos que contiene proporciones importantes de
dichas isoparafinas y dichas olefinas es sometida a condi-
ciones de alcohilación en presencia de un catalizador de
fluoruro de hidrógeno, la mejora que comprende separar
una corriente de fluoruro de hidrógeno usado de la zona
20 de reacción de alcohilación y someterla a una primera des-
tilación fraccionada para separar con ello material orgá-
nico como condensado de reflujo y fluoruro de hidrógeno
purificado como vapor, condensar y devolver una porción
del fluoruro de hidrógeno purificado a dicha zona de reac-
25 ción, someter una segunda porción del fluoruro de hidróge-
no purificado a una segunda destilación fraccionada para
separar con ello una mezcla de agua y fluoruro de hidró-
geno como condensado de reflujo y devolver a la zona de



1948

182598

reacción fluoruro de hidrógeno virtualmente exento de agua.

9º. - En un procedimiento para hacer reaccionar isoparafinas con olefinas para producir hidrocarburos saturados de cadena ramificada, en el cual una mezcla de hidrocarburos que contiene proporciones importantes de dichas isoparafinas y dichas olefinas es sometida a condiciones de alcoholación en presencia de un catalizador de fluoruro de hidrógeno, la mejora que comprende separar una corriente de fluoruro de hidrógeno usado de los productos hidrocarbonados de la reacción de alcoholación y someterla a destilación fraccionada para separar de este modo material orgánico como condensado de reflujo y fluoruro de hidrógeno purificado como vapor, y condensar y devolver el fluoruro de hidrógeno así purificado a la operación de alcoholación.

10º. - El procedimiento para la producción de hidrocarburos saturados de cadena ramificada por alcoholación de isoparafinas con olefinas, en esencia como se ha descrito, con referencia a los dibujos anejos.

11º. - Un procedimiento para producir hidrocarburos saturados de cadena ramificada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 23 FEB. 1948

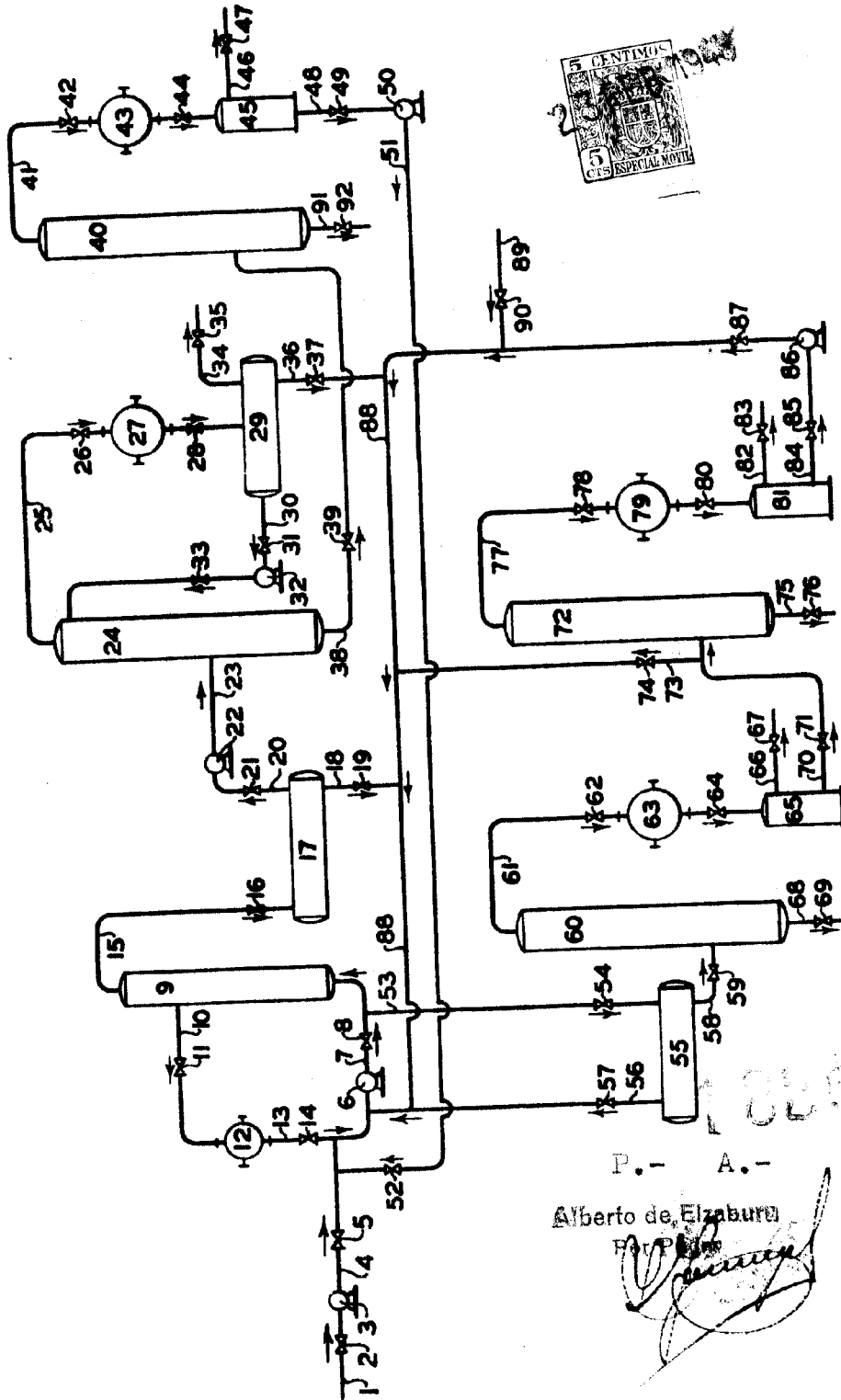
P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

182598

ESPECIA VARIABLE.- UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY.-

I/I.-



182598

P. - A. -
Alberto de Elizaburu

[Handwritten Signature]