

AÑO 1958

Expediente núm. \_\_\_\_\_



245073

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, de nacionalidad  
norteamericana domiciliado en 30 Algonquin Road, Des  
Plaines, Illinois, Estados Unidos de América.  
calle de núm. 7

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA CONDENSAR UN MATERIAL ALCOHILABLE"

Nº 10813

Agente Sr. ELIZABURU

20 NOV. 1958

P- 17.526

-----  
Case 855



245073

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 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA CONDENSAR UN MATERIAL ALCOHILABLE"

---

Este invento se refiere a un procedimiento para condensar un material alquilable con sustancias que actúan como olefinas y más particular a un proceso de alquilación catalizado por ácidos efectuado en condiciones específicas para producir rendimientos elevados de producto puro.

La alquilación catalizada por ácidos es un procedimiento extremadamente útil especialmente para la fabricación de hidrocarburos normalmente líquidos a partir de hidrocarburos normalmente gaseosos relativamente menos valiosos. Los productos de los procesos de alquilación pueden ser líquidos de punto de

245073

20N



ebullición elevado, como los productos intermedios alquilarilicos para la fabricación de detergentes o hidrocarburos que hierven en el intervalo de las gasolinas que tienen un índice de octano elevado, características de estabilidad elevada y en general buenas características como carburante de motores. El proceso de alquilación comprende normalmente la mezcla íntima de un material alquilable, como por ejemplo, un material parafínico, que tenga un átomo de carbono terciario y una olefina o sustancia que actúe como olefina de modo que la porción alquilica de la sustancia que actúa como olefina o la propia olefina se combina con el material alquilable. Por ejemplo, una olefina puede combinarse con una molécula de iso-parafina por el átomo de carbono terciario produciendo una molécula isoparafínica de peso molecular superior. Entre los materiales parafínicos de carga típicos pueden incluirse el isobutano u homólogos superiores del isobutano que contengan átomos de carbono terciarios, por ejemplo, 2-metilbutano, 2,4-dimetilpentano, y similares. Entre otros materiales alquilables se pueden incluir el benceno, tolueno, xileno, fenoles, cresoles, aminas, tiofenos, mercaptanos, isoparafínicos, y cualquier otro de los materiales alquilables conocidos en la práctica. La sustancia que actúa como olefina, según se indicó anteriormente, puede consistir en una olefina o un compuesto alquílico sustituido.

Entre las olefinas típicas que pueden utilizarse se incluyen el propileno, butileno, penteno, isopenteno y homólogos de ellos. Otras sustancias que actúan como olefinas comprenden los haluros de alquilo, más en particular cloruros de alquilo y bromuros de alquilo, como el cloruro de propilo, cloruro de butilo, cloruro de pentilo, cloruro de isopentilo, cloruro de hexilo y bromuro de butilo.

245073

20NO



Según se indicó anteriormente, la reacción se efectúa en presencia de un catalizador ácido, o más específicamente un catalizador ácido mineral. Los catalizadores empleados normalmente son el fluoruro de hidrógeno y el ácido sulfúrico. La reacción de alquilación en presencia de un catalizador ácido apropiado se efectúa fácilmente a temperatura ordinaria y si se consigue un contacto razonablemente íntimo de duración suficiente, la parte que actúa como olefina de la alimentación, si no es demasiado abundante, se consume completamente.

Existen muchos problemas asociados al proceso de alquilación. El material que actúa como olefina debe limitarse en su concentración para evitar la reacción de la sustancia que actúa como olefina con más material que actúa como olefina a causa de la elevada actividad del material en la mezcla de reacción. Además, a causa de esta actividad elevada existe tendencia a formar materiales de peso molecular elevado por alquilación y polimerización de muchas moléculas de hidrocarburo en lugar de reaccionar precisamente una molécula de compuesto alquilable con una molécula de material que actúa como olefina. El proceso se efectúa poniendo en contacto íntimo el ácido y el hidrocarburo y los productos hidrocarbonados y el ácido se separan a continuación por sedimentación de la mezcla de reacción. Se producen, sin embargo, algunos productos de peso molecular más elevado que apareceran en la fracción ácida de la mezcla de reacción. Existe por consiguiente una tendencia de este material perjudicial a acumularse en el sistema más que a separarse con el producto y cuanto más tiempo permanezca en el sistema se hará tanto más pesado y perjudicial. Estos materiales se convierten eventualmente en los llamados lodos y con objeto de controlar la formación de lodos, es necesario emplear un procedimiento de fraccionamiento adicional para separar el catalizador ácido del hidrocarburo pesado o elimi-

245073

20NO



nar continuamente el catalizador gastado y añadir catalizador nuevo.

5 Otra de las dificultades asociadas a los procesos de alquilación es la formación de compuestos alcánicos sustituidos que pueden ser compuestos estables o productos intermedios inestables pero que no obstante en la corriente de producto. Estos materiales, como los fluoruros de alquilo, deben apartarse del producto en primer lugar porque son componentes perjudiciales en la gasolina y otros hidrocarburos y en segundo lugar porque representan una pérdida de catalizador. Incluso aunque pudiera tolerarse la pérdida de catalizador, es necesario efectuar procesos costosos de tratamiento en el producto para eliminar los alcanos sustituidos del mismo con objeto de obtener un producto puro.

15 El proceso de alquilación es un proceso exotérmico y un proceso a baja temperatura y por lo tanto precisa una eliminación continua de calor de la zona de reacción. Otra de las dificultades unida a los procesos de alquilación es la eliminación del calor de modo homogéneo para evitar temperaturas locales elevadas.

20 Uno de los objetos de este invento es conseguir un proceso de alquilación extractiva que separa selectivamente el alquilato de la zona de reacción efectuando simultáneamente la reacción de alquilación con un proceso de extracción pasando con ello los hidrocarburos de peso molecular elevado de la zona de reacción a la corriente del producto. Este método no solamente elimina los materiales de peso molecular más elevado de la fase del catalizador sin un proceso de separación especial, sino que también evita la circulación de los hidrocarburos de peso molecular, elevado eliminando así la formación de lodos al limitar el tiempo durante el que el material está en contacto con el catalizador en las condiciones de reacción. Otro de los objetos de este invento es pro-

25

30

245073

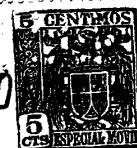


porcionar un proceso de alquilación extractiva que retenga selectivamente los alcanos sustituidos, como el fluoruro de alquilo y sulfato de alquilo, en la zona de reacción hasta que reaccionen con el material alquilable formando hidrocarburo, evitando así la pérdida de catalizador con la corriente del producto y, lo que es más importante, evitando la necesidad de efectuar un proceso posterior difícil de purificación de la corriente del producto. Otro, objeto más del invento es conseguir un proceso que mantenga la temperatura de reacción apropiado mediante enfriamiento indirecto y directo.

El procedimiento para condensar un material alquilable con un compuesto que actúe como olefina de acuerdo con el presente invento comprende la introducción de una parte del material alquilable y del compuesto que actúa como olefina en un recipiente de contacto en fase múltiple por un punto intermedio de la altura del mismo, la introducción del catalizador ácido por la parte superior del recipiente a una altura por encima del punto de introducción del reactivo orgánico en el recipiente y haciendo pasar el catalizador ácido a su través en forma descendente, la introducción de otra parte del material alquilable en el recipiente por debajo del citado punto intermedio y por debajo de la altura a la cual se introduce en el recipiente el compuesto que actúa como olefina, la reacción del material alquilable y el compuesto que actúa como olefina mientras se hallan en contacto en contracorriente con el catalizador que desciende en el recipiente, separación del catalizador ácido por el fondo del recipiente enfriándolo y devolviéndolo a la parte superior del recipiente, y la recuperación de un producto de condensación resultante de la cabeza del citado recipiente.

El funcionamiento y ventajas del procedimiento de este

245073



invento se describirá mejor haciendo referencia al dibujo adjun-  
to que representa esquemáticamente los aspectos esenciales del  
procedimiento y algunas variaciones del mismo que se hallan den-  
tro de sus límites. Por conveniencia y para mayor claridad el di-  
5 bujo se describirá en relación con el proceso de alquilación de  
isobutano con butileno formado un alquilato parafínico que con-  
tenga 8 átomos de carbono por molécula; sin embargo, no se pre-  
tende con ello limitar el invento a este tipo particular de ma-  
terial alquilable, sustancia que actúa como olefina o cataliza-  
10 dor ácido.

En el esquema, el recipiente 1 es un recipiente de con-  
tacto en fase múltiple que puede estar constituido por una columna  
de relleno o una columna que contenga una serie de pisos con pla-  
tos de burbujeo, perforaciones u otro sistema de dispersar una  
15 fase en otra en forma subdividida, teniendo cada fase un medio  
de conducción que conecte a cada una con la fase adyacente. Como  
el fluoruro de hidrógeno, el catalizador ácido mineral empleado  
en la presente descripción, tiene un peso específico superior a  
los reactivos hidrocarbonados reaccionantes y al producto de reac-  
20 ción, tendrá lugar la separación en fases en cada elemento de con-  
tacto o en una columna de relleno que puede emplearse como colum-  
na de contacto en fases múltiples. Las corrientes de carga se in-  
troducen por lo menos por dos sitios. Una de las corrientes de  
carga se introduce a través del conducto 2 en una parte interme-  
25 dia de la columna k y esta corriente de carga contendrá isobuta-  
no y butileno y puede contener asimismo cantidades limitadas de  
butano normal y otros diluyentes inertes. La corriente de carga  
que pasa por el conducto 2 se pone en contacto en el interior de  
la columna 1 con una corriente descendente de catalizador ácido  
30 introducida a través del conducto 5 y o bien la fase ácida o la



15073 20 NOV 1953

que se deseen. Por ejemplo, dos moléculas de olefina pueden polimerizarse y reaccionar a continuación con isobutano formando una molécula mayor de la deseada o bien el ácido mineral puede reaccionar con la olefina formando un alcano sustituido, es decir un fluoruro de alquilo. El alcano sustituido es más soluble en la fase ácida que en la fase de hidrocarburo y se extraerá por tanto de la corriente hidrocarbonada ascendente en la parte superior de la columna 1 por la fase ácida descendente, de modo que no puede perderse con el producto que sale de la cabeza de la columna 1 a través del conducto 12. Recíprocamente, el material hidrocarbonado superior es más soluble en la fase hidrocarbonada que en la fase ácida y se eliminará de la corriente ácida descendente por la corriente hidrocarbonada ascendente y, por tanto, pasará hacia arriba a través del conducto 12. Como consecuencia de ello, la corriente de alquilato producida que pasa a través del conducto 12 se halla esencialmente libre de alcanos sustituidos que fueron extraídos en el ácido descendente, mientras que la fase ácida descendente se halla esencialmente libre de hidrocarburos de peso molecular elevado que fueron arrastrados por la fase hidrocarbonada ascendente. Por otra parte, la corriente ácida procedente de la parte inferior de la columna 1 se halla esencialmente libre de compuesto que actúa como olefina que había sido eliminado por reacción con parafina y al separarse de la fase ácida por la parafina. El ácido puro separado de la parte inferior de la columna 1 a través del conducto 6 se enfría por medio de los refrigerantes 7 y 8 y se bombea mediante la bomba 9 a través del conducto 5 volviendo a la cabeza de la columna 1 para repetir el ciclo.

Cuando se desee dividir la reacción de modo que una parte de la misma tenga lugar fuera de la columna 1, parte de la

245073 20



fase ácida o la fase de hidrocarburo se halla en forma finamente dividida para conseguir un contacto íntimo. Las columnas de contacto en fase múltiple pueden diseñarse para que funcionen discontinuamente con la fase ligera o la fase pesada y ambas operaciones caen dentro de los límites de este invento. La temperatura de la carga y el catalizador ácido se ajustan de modo que la parte intermedia de la columna 1 se halle a una temperatura adecuada para la reacción y como resultado de esto, la sustancia que actúa como olefina, como por ejemplo el butileno de la presente ilustración, se condensa con la isoparafina formando una molécula de ocho átomos de carbono de cadena ramificada. Es preferible operar con un gran exceso de ácido y esto se consigue fácilmente en el proceso de este invento sin una gran cantidad de catalizador aumentando simplemente la velocidad de circulación del catalizador a través de la columna 1.

La alimentación se introduce asimismo a través del conducto 3 y la corriente de carga que pasa por el conducto 3 es de preferencia el material alquilable, esto es, la isoparafina; sin embargo, pueden contener también diluyente, como por ejemplo parafina normal. Puesto que el butileno es extremadamente soluble en la fase ácida mientras que no lo es el isobutano, la fase ácida por debajo del punto de alimentación del conducto 2 contendrá butileno disuelto, sin embargo, el contacto de la fase ácida descendente con una corriente ascendente rica en parafina procedente del conducto 3 hará que el ácido sea liberado del butileno debido al consumo de éste en la reacción con parafina y al desplazamiento por contacto con una cantidad desproporcionadamente elevada de parafina ascendente.

En la zona de reacción pueden formarse diversos compuestos y productos intermedios de reacción distintos de los productos

24507320



5 carga de material alquilable y compuesto que actúa como olefina puede introducirse a través del conducto 4 y mezclarse con la corriente ácida que circula en el conducto 5. El material que ha reaccionado en el conducto 5 puede enfriarse en el refrigerante 8 a una temperatura apropiada para su empleo en la columna 1, esto es, por debajo de  $55^{\circ}\text{C}$ , y preferentemente por debajo de  $32^{\circ}\text{C}$ . Aunque en este modo particular de operar, el empleo del conducto de transporte como reactor ayudará a mantener la temperatura de reacción en el nivel apropiado, disminuirá en alguna extensión la capacidad de la corriente ácida para extraer todos los alcanos sustituidos del producto, aunque esto se remedia introduciendo una pequeña cantidad de ácido en un punto de la columna más alto que por donde entra el conducto 5. Por ejemplo el conducto 13 puede emplearse para introducir una pequeña cantidad de ácido en el sistema que puede ser ácido nuevo adicional o ácido introducido del conducto 6 al conducto 13. El empleo de esta corriente de ácido adicional asegurará la extracción de alcanos sustituidos de la corriente de alquilato producido, incluso cuando se introduce hidrocarburo en el conducto 5.

20 La alquilación de isobutano con butileno cuando se emplea un catalizador de fluoruro de hidrógeno se efectúa a temperaturas menores de  $55^{\circ}\text{C}$ , y preferentemente a temperaturas menores de  $32^{\circ}\text{C}$ . En términos generales se obtendrá una distribución mas conveniente del producto cuando el proceso se efectúa a 25 una temperatura desde unos  $10^{\circ}\text{C}$  a unos  $21^{\circ}\text{C}$ , sin embargo, la fuente de fluido refrigerante limita a menudo las condiciones de funcionamiento. Cuando se utiliza como catalizador ácido sulfúrico para conseguir la alquilación de benceno con un polímero de propileno, por ejemplo, un tetrámero de propileno, formando 30 un producto intermedio sulfonable para la fabricación de deter-

245073

2015



gentes, los productos reaccionantes se ponen en contacto a una temperatura desde  $-8^{\circ}\text{C}$  a  $+13^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, para obtener el mejor producto.

5 La carga del proceso puede contener diluyentes inertes que se encuentran presentes generalmente ya que son difíciles de separar. Por ejemplo, parafinas normales, en cantidades limitadas, pueden estar presentes en un material de alimentación isoparafínico sin presentar acción perjudicial. Es preferible mantener cantidades relativamente pequeñas de material que actúa  
10 como olefina en la mezcla de reacción para evitar su polimerización resultando productos olefínicos perjudiciales de peso molecular elevado. La reacción se efectúa normalmente a presiones por encima de la atmosférica, sin embargo, no son necesarias presiones elevadas y se utilizan normalmente presiones en el intervalo de 3,4 a 10,2 atmosferas aproximadamente.  
15

Como ejemplo específico del procedimiento del presente invento, se emplea un catalizador de fluoruro de hidrógeno haciéndolo circular en forma descendente a través del recipiente de reacción 1 y devolviéndolo a la parte superior mediante el  
20 conducto 5. La alimentación introducida por el conducto 2 está formada por 55% de isobutano, 25% de butano normal y 20% de butileno. Esta carga se introduce en la columna 1 a través del conducto 2 y se encuentra una corriente ascendente de isobutano procedente del conducto 3 y una corriente descendente de catalizador ácido del conducto 5, produciendo una mezcla de reacción hidrocarbonada en la parte media de la columna 1 que contiene aproximadamente 62% de isobutano, 20% de butano normal y 18% de butileno. Una corriente de producto alquilado formada por isobutano,  
25 butano normal, alquilato  $\text{C}_8$  y una pequeña cantidad de materiales más pesados se obtiene por el conducto 12. Este material puede  
30



245.73 20N

5 fraccionarse y la parte de butano se devuelve por lo menos en parte al proceso como alimentación. La corriente de alquilato se halla esencialmente libre de fluoruro de alquilo y la corriente de ácido circulante puede utilizarse durante largos periodos de tiempo con escasa formación de lodos. La temperatura de la carga y la temperatura de la corriente de ácido circulante se mantienen para que la temperatura de reacción se encuentre a unos 32° C.

10 La descripción anterior indica que en el procedimiento de este invento se combina un proceso de extracción con un proceso de condensación para obtener ventajas que no pueden obtenerse mediante el empleo separado de cada uno de ellos. En el proceso combinado, el ácido mineral acuoso actúa con la doble función de catalizador y disolvente y desempeña las funciones de ambos originando la reacción y purificación del producto. El material de carga actúa de modo análogo con una doble función de proporcionar material reaccionable y purificar el catalizador de componentes formadores de lodos. El proceso combinado de acuerdo con esto actúa produciendo un producto puro en una operación sin formación de lodos.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 5 de Noviembre de 1957, bajo el n° 694.545 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 N O T A

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

245073<sup>20</sup>NOV



5 1.<sup>o</sup>- Un procedimiento para condensar un material alquilable con un compuesto orgánico que actúa como olefina, que comprende la introducción de una parte de dicho material alquilable y el citado compuesto que actúa como olefina en un recipiente de contacto en fases múltiples por un punto intermedio en la altura del mismo, la introducción del catalizador ácido por la parte superior del citado recipiente a una altura por encima del punto de introducción del reactivo orgánico en el citado recipiente y haciendo pasar dicho catalizador ácido en forma descendente a través del mismo, la introducción de otra parte de dicho material alquilable en el citado recipiente por debajo de dicho punto intermedio y por debajo de la altura a la cual se introduce el compuesto que actúa como olefina en el citado recipiente, la reacción del material alquilable con el compuesto que actúa como olefina mientras se hallan en contacto en contracorriente con el catalizador descendente en el citado recipiente, la separación del catalizador ácido de la parte inferior del citado recipiente y enfriamiento y devolución del mismo a la parte superior del citado recipiente, y la recuperación de un producto de condensación resultante de la parte superior del citado recipiente.

10 2.<sup>o</sup>- Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que un hidrocarburo alquilable y una olefina se introducen continuamente en el recipiente de contacto por el punto intermedio en la altura del mismo, una parte separada de dicho hidrocarburo alquilable se introduce continuamente en dicho recipiente por debajo del citado punto intermedio de la parte inferior de dicho recipiente se aparta una corriente de catalizador ácido esencialmente libre de hidrocarburos y se enfría y se devuelve a la citada parte superior del recipiente, y de la parte superior del citado recipiente se separa una corriente de pro-

245073

20NO

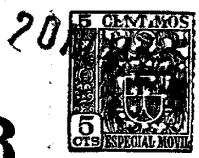


ducto hidrocarbonado esencialmente libre de productos de reacción de hidrocarburo con ácido.

5 3<sup>a</sup>.- Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2, en el que una isoparafina y una olefina se introducen continuamente en el recipiente de contacto por un punto intermedio en la altura del mismo, se introduce una corriente de fluoruro de hidrógeno como catalizador por la parte superior del recipiente, una porción separada de dicha isoparafina se introduce continuamente en el citado recipiente por debajo del mencionado punto intermedio la citada isoparafina y la citada olefina se hacen reaccionar durante el contacto en contracorriente con el citado catalizador de fluoruro de hidrógeno a una temperatura por debajo de 55<sup>o</sup> C, y a una presión superior a la atmosférica por lo menos de 3,4 atmosferas, de la parte inferior del citado 10 recipiente se aparta una corriente de catalizador de fluoruro de hidrógeno y se enfría y se devuelve a la citada parte superior del recipiente y de la parte superior del citado recipiente se separa una corriente de producto parafínico esencialmente libre de fluoruro de alquilo.

20 4<sup>a</sup>.- Un procedimiento para condensar un material alcoholizable.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que 25 se han especificado.



20  
**245073**

Esta Memoria consta de trece hojas y la presente es-  
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 NOV. 1958  
P.A.

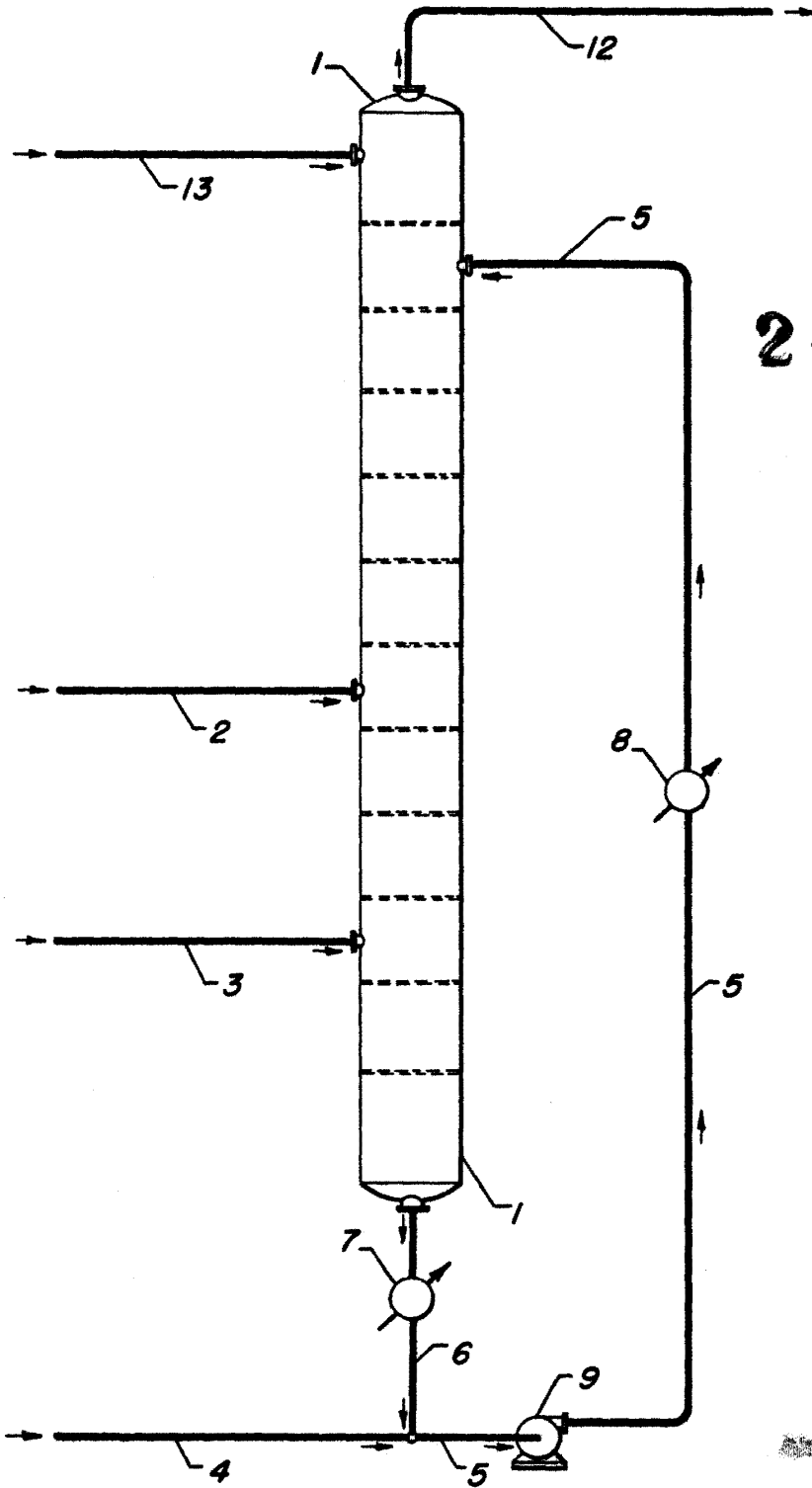
*Alberto de Eizabete*  
Alberto de Eizabete  
Por Poder

1/1 p. 140/1

20 NOV



245073



*[Handwritten signature]*