

AÑO 1959

Expediente núm.

248937



248937

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, E.U.A.

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE UNA FRACCION HIDROCARBURADA SATURADA ISOMERIZABLE"

Nº 14646

Agente Sr. ELZABURU

18 MAY 1959

P.- 18.191.-
864.



248937

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE UNA FRACCION DE HIDROCARBUROS SATURADOS ISOMERIZABLES".

Este invento se refiere a la isomerización de hidrocarburos saturados en presencia de un catalizador de isomerización y, de preferencia, en presencia asimismo de hidrógeno. Más en particular, este invento se refiere a la isomerización en fase de vapor de hidrocarburos parafínicos más pesados que el pentano en un proceso unitario, en el que se combinan el fraccionamiento selectivo, isomerización y recirculación de una parte del producto saliente de la reacción de isomerización de un nuevo modo, produciendo rendimientos elevados de fracciones de producto de índice de octano superior al del hidrocarburo nuevo introducido.

La producción de hidrocarburos parafínicos de cadena muy ramificada, que tengan propiedades antidetonantes elevadas y sean,

248937



por tanto, apropiados para su empleo como carburantes de auto-
móviles y de aviación, es de importancia considerable en la in-
dustria de refinación del petróleo. Por otra parte, el recien-
te aumento en la relación de compresión de motores de automóvi-
5 les necesita la utilización de carburantes muy antidetonantes en
estos motores para obtener de los mismos el máximo rendimiento en
potencia. Así, la demanda de carburantes con índices de octano
cada vez superiores ha llevado a la necesidad de aumentar las
cantidades de hidrocarburos parafínicos de cadena muy ramifica-
10 da que tienen elevados valores antidetonantes. Una fuente con-
veniente de dichos hidrocarburos parafínicos de cadena muy rami-
ficada es la isomerización catalítica de hidrocarburos parafíni-
cos de cadena menos ramificada. El butano normal y el pentano
normal se han isomerizado a isobutano e isopentano, respectiva-
15 mente, por diversos procesos de la práctica anterior que utili-
zan una fase líquida o de vapor. Sin embargo, es bien sabido en
la práctica que junto con la isomerización tiene lugar cracking
y que este cracking aumenta al aumentar el peso molecular del hi-
drocarburo reaccionante. La isomerización de parafinas superio-
20 res al pentano y, en especial, la isomerización de hexano es, por
tanto, particularmente atractiva cuando puedan producirse frac-
ciones hidrocarbonadas de valor antidetonante aumentado a partir
de tales parafinas y, en especial, de las fracciones de hexano
por un procedimiento que combine el tratamiento de isomerización
25 con el fraccionamiento selectivo en una operación continua y uni-
taria con una distribución conveniente de los hidrocarburos que
normalmente perjudican el rendimiento de producto deseado isome-
rizado. Uno de los objetivos de este invento es proporcionar un
proceso unitario semejante, que permita asociar la vida máxima
30 del catalizador con una óptima calidad del producto.

248937



Los procesos de la práctica anterior para la isomerización de hidrocarburos saturados enseñan el empleo de diversos agentes catalíticos para acelerar la reagrupación molecular deseada en las condiciones particulares de operación elegidas. Son agentes catalíticos típicos que se han utilizado los halogenuros metálicos, como el cloruro de aluminio y bromuro de aluminio, y estos agentes catalíticos se activaron mediante la adición del correspondiente halogenuro de hidrógeno. Como estos agentes catalíticos tienen un factor de actividad muy elevado, resultan varias desventajas con el empleo de estos agentes en la isomerización de una fracción de hexano. Una de las desventajas es el hecho de que estos agentes catalíticos no solamente aceleran las reacciones de isomerización, sino que también aceleran las reacciones de cracking o de descomposición. Estas reacciones de descomposición son, particularmente, perjudiciales para la economía total de un proceso de isomerización, puesto que dan lugar a la pérdida de una parte apreciable del material de partida, así como a un consumo considerable de catalizador debido a la reacción del material hidrocarbonado fragmentado con el agente catalítico, formando materiales tipo lodos. Otros agentes catalíticos propuestos más recientemente para su empleo en la isomerización de hidrocarburos saturados comprenden un componente de hidrogenación sobre un soporte que actúe como ácido, como por ejemplo un catalizador que comprenda un metal del grupo del platino sobre un agregado de alúmina y sílice o halógeno combinado. Se ha descubierto, sin embargo, que la isomerización de fracciones hidrocarbonadas saturadas, que comprendan hidrocarburos más pesados que el pentano no es satisfactoria, y va acompañada de reacciones excesivas de descomposición o limitada a condiciones de realización impracticables industrialmente incluso cuando se rea-

248937



liza en presencia de estos catalizadores introducidos más recientemente de la manera usual.

El procedimiento para la isomerización de una fracción de hidrocarburos saturados isomerizables en presencia de un catalizador de isomerización de acuerdo con el presente invento se caracteriza por la combinación de introducir una fracción hidrocarbonada saturada de alimentación que comprenda hidrocarburos más pesados que el pentano en una sección intermedia de una primera zona de fraccionamiento mientras que al mismo tiempo se hace pasar una parte de la corriente del producto en fase líquida de la parte inferior de una segunda zona de fraccionamiento a la parte superior de la citada primera zona de fraccionamiento, haciendo pasar una fracción de hidrocarburos saturados en fase de vapor de una parte superior de dicha primera zona de fraccionamiento a la parte inferior de dicha segunda zona de fraccionamiento, separando de la parte inferior de la citada primera zona de fraccionamiento un producto de alimentación para la zona de la reacción de isomerización e introduciendo dicha alimentación en una zona de reacción de isomerización en la que hidrocarburos saturados de bajo índice de octano se isomerizan a hidrocarburos saturados de índice de octano superior, haciendo pasar una corriente saliente en fase líquida de dicha reacción de isomerización a una parte intermedia de la citada segunda zona de fraccionamiento, separando por la parte superior de la citada segunda zona de fraccionamiento un producto de índice de octano elevado enriquecido en hidrocarburos isomerizados y recuperando el mismo, haciendo pasar de la parte inferior de la citada segunda zona de fraccionamiento un segundo producto que está parcialmente enriquecido en hidrocarburos isomerizados y devolviendo una parte de dicho segundo producto a la parte supe-



248937

rior de la citada primera zona de fraccionamiento, tal como se indic6 anteriormente, y recuperando otra parte del citado segundo producto.

En una forma especifica de realizaci6n del proceso de acuerdo con el presente invento, una corriente liquida de hexano normal se introduce en una parte intermedia de la primera zona de fraccionamiento, mientras que, al mismo tiempo, se hace pasar un producto en fase liquida del fondo de la segunda zona de fraccionamiento a la secci6n superior de dicha primera zona de fraccionamiento, se hace pasar una corriente de isohexanos de una parte superior de dicha primera zona de fraccionamiento y se introduce por la parte inferior de la citada segunda zona de fraccionamiento, se aparta una fracci6n hidrocarbonada enriquecida en hexano normal del fondo de la citada primera zona de fraccionamiento y se hace pasar a una zona de reacci6n de isomerizaci6n en la que dicha fracci6n se somete a la isomerizaci6n en presencia de hidr6geno y un catalizador de isomerizaci6n que comprenda al6mina, platino y hal6geno combinado, el producto saliente rico en isohexano resultante de la zona de reacci6n se introduce en una parte intermedia de la segunda zona de fraccionamiento, se hace pasar una fracci6n hidrocarbonada de 6ndice de octano elevado, rica en isohexano, a la parte superior de la citada segunda zona de fraccionamiento y se recupera como producto del proceso, se aparta un producto de 6ndice de octano inferior al del producto de cabeza de la parte inferior de la citada segunda zona de fraccionamiento y una parte de este producto de 6ndice de octano inferior se hace pasar a la parte superior de la citada primera zona de fraccionamiento, mientras que otra porci6n de dicho producto de 6ndice de octano inferior se recupera como segundo producto del proceso.

248937



El procedimiento del presente invento es aplicable en particular al tratamiento de fracciones de hidrocarburo hexano. Una fracción de hexano típica comprende 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano, benceno y ciclohexano. El intervalo de ebullición de dicha fracción de hexanos es de unos 38°C a unos 82°C. Mediante el proceso combinado de este invento, los componentes de índice de octano elevados se fraccionan selectivamente de modo que solamente pase un mínimo de estos componentes a la zona de reacción de isomerización. La alimentación de la zona de reacción de isomerización será una fracción que comprende 2-metilpentano, 3-metilpentano, hexano normal y algo de metilciclopentano. Esta alimentación de la zona de la reacción de isomerización se convierte esencialmente en una mezcla en equilibrio de isómeros de hexano que comprenderá 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, hexano normal, metilciclopentano y ciclohexano. Mediante este proceso particular, que comprende el fraccionamiento selectivo, se obtienen dos productos hidrocarbonados de índice de octano elevado, teniendo ambos productos un índice de octano superior al de la alimentación inicial.

Una de las ventajas del procedimiento de este invento procede de la disposición particular de la sección de fraccionamiento selectivo del proceso. Según se indicó en lo anterior, las fracciones de hexanos que son materiales típicos de alimentación para el proceso de este invento contienen diversos isómeros de hexano (incluyendo el hexano normal) y compuestos cíclicos. Para obtener productos con índice de octano satisfactorio mediante la isomerización de dichos materiales de alimentación, el isómero de índice de octano inferior, el hexano normal, debe tener la

248937

13



concentración máxima entre los hidrocarburos de la alimentación que se introducen en la zona de reacción. Otro isómero de hexano que existe en estos materiales de alimentación es el metilciclopentano. Este isómero tiene un punto de ebullición de 72°C, mientras que el hexano normal hierve a 69°C. Con estos dos puntos de ebullición es evidente que el fraccionamiento de uno de estos componentes del otro representa un difícil problema. En la isomerización de fracciones de hexano una parte de los hidrocarburos cíclicos contenidos en la alimentación inicial se convierte en componentes no cíclicos. La alimentación de la zona de reacción debe ser una fracción de cola, ya que el agua o su equivalente oxigenado, que se encuentre en la alimentación inicial, debe eliminarse en la cabeza mediante una desecación por destilación, puesto que la presencia de agua en la alimentación de la zona de reacción tendería a desactivar el catalizador de isomerización. Sin embargo, en ausencia de precauciones especiales, habrá tendencia a la formación de componentes cíclicos en la alimentación de la zona de reacción a causa de los puntos de ebullición superiores de los compuestos cíclicos. En el procedimiento del presente invento, cuando se deseen producir dos productos de índice de octano superior a partir de un material inicial de alimentación con un índice de octano inferior, se ha descubierto que la acumulación de componentes cíclicos en la alimentación de la zona de reacción puede evitarse introduciendo el producto saliente de la zona de reacción de isomerización por un punto intermedio en una zona de fraccionamiento entre los puntos en que se separan los dos productos deseados de índice de octano superior. Esto es lo contrario de lo que se enseñaba en la práctica antigua en la que los componentes reciclados (esto es, el material hexánico previsto para volver a circular por la zona



248937

de reacción) se combinaban con alimentación inicial y la mezcla se introducía en una zona de fraccionamiento. Una característica crítica del proceso del presente invento es que el producto hidrocarbonado líquido saliente de la zona de reacción se introduce por un punto intermedio entre los puntos en que se separan los dos productos líquidos. Mediante la introducción de la corriente saliente por este punto intermedio, la cantidad de hidrocarburos cíclicos en la alimentación de la zona de reacción de isomerización se mantendrá constante, puesto que una parte de los hidrocarburos cíclicos equivalente a la introducida en la alimentación inicial se apartarán en el punto de separación del producto líquido de índice de octano intermedio. Si el producto saliente de la zona de reacción se introdujera en la zona de fraccionamiento del presente proceso por un punto inferior al punto de separación del producto de índice de octano intermedio, tendría lugar acumulación de componente cíclico. Variando el punto de introducción del producto saliente de la zona de reacción en la parte intermedia de la zona de fraccionamiento, puede variarse el índice de octano de los productos para obtener lo que se desee.

Otra ventaja del proceso del presente invento es que la desactivación o destrucción del catalizador se disminuye al mínimo o se elimina esencialmente por medio de la desecación por destilación de la alimentación del reactor y la eliminación de pequeñas cantidades de agua en ella contenidas junto con los dimetilbutanos en la fracción de cabeza de la primera zona de fraccionamiento. Todos los catalizadores de isomerización dependen de una función ácida para conseguir la reacción de isomerización deseada. Esta función ácida se destruye o disminuye mediante el contacto del catalizador con agua. La utilización del procedi-

248937

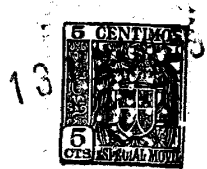


miento del presente invento evita esta desactivación. Una ventaja más del procedimiento de este invento es que la eliminación de dimetilbutanos de la alimentación de la zona de reacción reduce la cantidad de alimentación a la zona de reacción y reduce asimismo la relación de alimentación combinada (esto es, la relación de alimentación total a la zona de reacción a alimentación nueva) y así se reduce esencialmente la inversión total necesaria de catalizador. Esta y otras ventajas se harán evidentes también a partir de la siguiente descripción más detallada del procedimiento del presente invento.

Según se indicó en lo anterior, este invento está relacionado en primer lugar con la isomerización de hidrocarburos parafínicos más pesados que los pentanos. Entre los hidrocarburos utilizables en el proceso de este invento se incluyen el metilciclopentano, ciclohexano, hexano normal, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 3-etilpentano, n-heptano, metilciclohexano, etilciclohexano, n-octano, 2-metilheptano y 3-metilheptano. Las fracciones de hexanos a las que es particularmente aplicable el procedimiento de este invento comprenden aquellas que pueden obtenerse en el fraccionamiento de gasolinas de primera destilación, naftas de primera destilación, gasolinas naturales, naftas reformadas catalíticamente y gasolinas reformadas catalíticamente.

Aunque puede utilizarse en el procedimiento del presente invento cualquier catalizador de isomerización de los descritos aquí, es preferible utilizar los catalizadores sólidos que comprendan un soporte, una función que actúe como ácido y un componente de hidrogenación. El soporte puede elegirse de entre diversos óxidos refractarios, como la sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-alúmina-óxido magnésico, sílice-alúmina-óxido de circonio y síli-

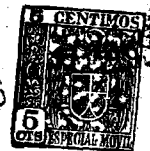
248937



ce-óxido de circonio. Dependiendo del método de preparación y del tratamiento posterior del soporte, estos diferentes soportes deben tener áreas superficiales de unos 25 a unos 500 m² por gramo. En algunos de estos soportes la función que actúa como ácido se halla presente de modo inherente, como cuando se utiliza como soporte sílice-alúmina. El grado de eficacia de esta función que actúa como ácido se controla entonces por la cantidad de sílice que está combinada con la alúmina y por el tratamiento de la sílice-alúmina, particularmente por calcinación, antes o después de combinarlo con el componente de hidrogenación. De los diversos soportes, se prefiere la alúmina y, particularmente, la gamma-alúmina que tenga un área superficial de unos 150 a unos 450 m² por gramo. Cuando se utiliza gamma-alúmina como soporte, la función que actúa como ácido puede agregarse al catalizador mediante la incorporación al mismo de lo que se conoce en la práctica como halógeno combinado. La cantidad de halógeno combinado puede variarse de 0,01 a un 8% en peso referido a la alúmina. De los diversos halógenos que pueden utilizarse, el fluor y el cloro pueden emplearse satisfactoriamente. Así, en un catalizador tipo alúmina para utilizar a temperaturas de reacción de unos 400° a unos 455°C, puede incorporarse al mismo 0,3% en peso aproximadamente de fluor y 0,3% en peso aproximadamente de cloro. Cuando sea conveniente utilizar el catalizador a temperaturas superiores por ejemplo de unos 260° a unos 400°C, como en el caso de la forma preferida de realización del invento, el halógeno combinado que se utilizará junto con el soporte de alúmina es fluor y este fluor se utilizará en una cantidad de 2,5% a 4,5% aproximadamente en peso.

El componente de hidrogenación deseado combinado con el agregado de soporte y función ácida se elige normalmente de los

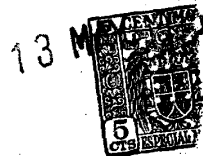
248937



grupos VI (B) y VIII de la Tabla Periódica, o mezclas de los mismos. Dichos componentes de hidrogenación incluyen cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, cobalto, níquel y los llamados metales del grupo del platino que incluyen el platino, paladio, rutenio, rodio, osmio e iridio. Los componentes de hidrogenación de los metales del grupo del platino son los preferidos y de los metales del grupo del platino, se prefiere en particular el platino mismo. El componente de hidrogenación del catalizador preferido para su empleo en el proceso del presente invento, se utilizará normalmente en una cantidad de un 0,01% a un 10% en peso referido al peso del catalizador. Con los metales preferidos del grupo del platino, en particular el platino, la cantidad utilizada oscilará desde un 0,01% a un 2% en peso. Un catalizador particularmente preferido comprende alúmina, 0,4% de platino y de 4,0% a 4,5% de fluor combinado.

Cuando sea conveniente, por ejemplo debido a consideraciones de equilibrio, realizar la reacción de isomerización a la temperatura más baja posible, por ejemplo, a temperaturas de unos 150°C a unos 260°C, deben utilizarse catalizadores que se hayan preparado impregnando agregados de un metal del grupo del platino, un soporte de óxido refractario y una función ácida, según se describió anteriormente, con un halogenuro metálico del tipo Friedel-Crafts. Por ejemplo, un catalizador excelente de isomerización a baja temperatura puede prepararse impregnando de un 5 a un 20% de cloruro de aluminio en un agregado de platino, alúmina y halógeno combinado. Otros catalizadores que pueden utilizarse en el procedimiento del presente invento, aunque no necesariamente con la misma eficacia que los catalizadores preferidos, son lodos de cloruro de aluminio y de bromuro de aluminio, que en general se utilizan junto con cloruro de hidrógeno y bro-

248937



muro de hidrógeno, respectivamente.

El proceso de isomerización de este invento puede realizarse en condiciones diferentes de temperatura, presión, velocidad espacial del líquido por hora y relación de alimentación combinada. La temperatura utilizada se elegirá generalmente en relación con el catalizador particular de isomerización, según se indicó anteriormente, y por tanto se hallará generalmente en el intervalo de 150° a 455°C y, preferentemente, hasta unos 430°C. La presión en la zona de reacción de isomerización se mantiene, en general, en el intervalo de 6,5 a 70 atmósferas aproximadamente y de preferencia se elige suficientemente baja para asegurar un funcionamiento en fase de vapor en la zona de reacción de isomerización. La velocidad espacial del líquido por hora (que se define como la relación del volumen, medido como líquido, del material hidrocarbonado por hora que entre en la zona de reacción al volumen del espacio de reacción) oscilará entre 0,1 y 10 ó más y se elegirá o ajustará normalmente de forma que se obtenga una mezcla en equilibrio de hidrocarburos isomerizados en el producto saliente de la zona de reacción. La relación de alimentación combinada (que puede definirse como la cantidad total de alimentación nueva de hidrocarburos más el material hidrocarbonado recirculado que se introduce en la zona de reacción dividido por la cantidad de alimentación inicial), oscilará de 1 a 5 aproximadamente o más. En la forma preferida de realización del presente invento, se utiliza hidrógeno para disminuir al mínimo el cracking y para mantener la superficie del catalizador esencialmente libre de depósitos carbonosos. La cantidad de hidrógeno utilizada oscilará de 0,25 a unos 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo. El consumo de hidrógeno es extraordinariamente pequeño en el intervalo de unos 5 a unos 18 litros por litro de alimenta-

248937



ción de hidrocarburo.

El procedimiento del presente invento se describe y aclara a continuación haciendo referencia al dibujo adjunto que es un diagrama esquemático del proceso.

5 Con referencia al dibujo de la figura I, una fracción de hidrocarburos saturados, rica en hexano normal, se introduce como alimentación inicial a través del conducto 1 a una parte intermedia de la zona de fraccionamiento 2. Esta fracción hidrocarbonada se fracciona en la zona de fraccionamiento 2, de modo que una parte de los isómeros de cadena ramificada contenidos en la alimentación inicial pasan por la cabeza a través del conducto 24. La parte líquida de la fracción hidrocarbonada restante se aparta del fondo de la zona de fraccionamiento 2 a través del conducto 3 y se hace pasar a una zona de reacción de isomerización para la conversión en isómeros de índice de octano elevados. Una corriente de vapor ascendente en la zona de fraccionamiento 2 se hace pasar desde arriba a través del conducto 24 a la parte inferior de una segunda zona de fraccionamiento 12, en la que se separan dos productos hidrocarbonados de índice de octano elevado para apartarlos de dicha zona de fraccionamiento 12 y del proceso. La fracción hidrocarbonada que se separa de la parte inferior de la zona de fraccionamiento 2 por el conducto 3 y que tiene un contenido en hexano normal superior a la alimentación nueva, se hace pasar al calentador 4 y se vaporiza en él. La alimentación de la zona de reacción de isomerización en forma de vapor que sale del calentador 4 a través del conducto 5 se mezcla con una corriente de reciclado de gas hidrógeno procedente del conducto 10. La corriente reciclada de gas hidrógeno se suplementa por adición de hidrógeno introducido a través del conducto 11. La mezcla de la alimentación de la zona de reacción

10

15

20

25

30

248937

13



de isomerización y gas hidrógeno reciclado se hace pasar del
conducto 5 a la zona de reacción 6, en la que los hidrocarburos
isomerizables se convierten en fase de vapor en isómeros de
índice de octano elevado. El producto saliente de la zona de
5 reacción de isomerización que procede de la parte inferior de
la zona de reacción 6 a través del conducto 7 se enfría (por
sistemas no representados) y se introduce en la zona de separa-
ción 8, en la que se separa un producto hidrocarbonado en fase
líquida de una corriente gaseosa de hidrógeno esencialmente pu-
10 ro. La corriente gaseosa formada por hidrógeno esencialmente
puro se aparta de la zona de separación 8 por medio del conduc-
to 10. Una corriente de producto hidrocarbonado líquido se se-
para de la parte inferior de la zona de separación 8 a través
del conducto 9 y se introduce por una parte intermedia de la zo-
na de fraccionamiento 12.

Un flujo alterno para el producto hidrocarbonado líquido
una vez separado de la zona de separación 8 se representa en el
esquema de la figura 1, en la que se ha representado el desbuta-
nizador 28. El desbutanizador es una zona ordinaria de fraccio-
20 namiento por medio de la cual se elimina del proceso un gas de hi-
drocarburo ligero o un producto de cracking de punto de ebulli-
ción bajo. Esta separación de un material hidrocarbonado lige-
ro se consigue cerrando la válvula 26 en el conducto 9 y abrien-
do la válvula 27 en el conducto 25, de modo que la corriente de
25 producto hidrocarbonado pase directamente de la parte inferior
de la zona de separación 8 a través del conducto 9 a la parte in-
ferior de la columna desbutanizadora 28. El producto desbutani-
zado se aparta de la parte inferior de la columna 28 a través del
conducto 29 que se halla unido al conducto 9 mediante la apertu-
30 ra de la válvula 31. El hidrocarburo ligero gaseoso se separa

248937

13

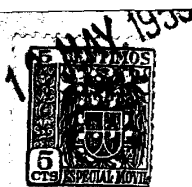


Por la cabeza de la columna 28 a través del conducto 30.

La columna desbutanizadora 28 puede eliminarse del itene-
rario del producto saliente de la zona de reacción de isomeri-
zación cerrando la válvula 27 en el conducto 25, cerrando la
5 válvula 31 en el conducto 29 y a-briendo la válvula 26 en el
conducto 9. La corriente saliente pasa entonces directamente
del fondo de la zona de separación 8 a través del conducto 9 a
una parte intermedia de la zona de fraccionamiento 12.

El objeto de la zona de fraccionamiento 12 es separar por
10 destilación fraccionada la corriente saliente de la zona de reac-
ción de isomerización, dando dos productos separados de hidro-
carburos con propiedades antidetonantes elevadas. El producto
saliente de la zona de reacción de isomerización se enriquece
en isómeros de cadena ramificada en relación con la alimentación
15 inicial que se introduce en la zona de fraccionamiento 2, mien-
tras que, al mismo tiempo, los hidrocarburos isomerizables sin
convertir se hacen pasar a una parte del producto intermedio de
la parte inferior de la zona de fraccionamiento 12 a través de
los conductos 20 y 23 por medio de la bomba 22 a la parte supe-
20 rior de la zona de fraccionamiento 2 y a través de la última de
nuevo a la zona de reacción de isomerización 6. Otra parte del
producto intermedio se aparta de la zona de fraccionamiento 12 y
del proceso a través de los conductos 20 y 21. Este producto
intermedio tiene un índice de octano medio (es decir, un índice
25 de octano entre los índices de octano de la alimentación nueva
y del producto separado por el conducto 17) y contiene componen-
tes cíclicos. Aunque la separación del producto intermedio se
representa y describe aquí como una separación de colas, el em-
pleo del término cola no se intenta que delimite la separación
30 exactamente de la cola de la zona de fraccionamiento y el térmi-

248937



na de fraccionamiento 102 y se fracciona en esta parte de la zona de fraccionamiento 102 de modo que una porción de los isómeros de cadena ramificada contenidos en la alimentación nueva pueda hacerse pasar a la parte superior de la zona de fraccionamiento 112. La porción líquida de la fracción remanente de hidrocarburos se separará de la parte inferior de la zona de fraccionamiento 102 a través del conducto 103 y se hace pasar a una sección de la reacción de isomerización del proceso, según se describió ya con referencia a la figura I para la conversión en isómero de un índice de octano elevado. La corriente de vapores ascendentes en la zona de fraccionamiento 102 se hace pasar a una parte inferior de la segunda zona de fraccionamiento 112 a través de un conducto de vapor en la placa colectora 132. La corriente de hidrocarburo líquido obtenida como producto saliente de la zona de reacción de isomerización se introduce a través del conducto 109 en una parte intermedia de la zona de fraccionamiento 112 y se separa en ella mediante destilación fraccionada produciendo dos corrientes separadas de hidrocarburos de elevadas propiedades antidetonantes. El producto saliente de la zona de reacción de isomerización se enriquece en isómeros de la alimentación nueva que se introduce en la zona de fraccionamiento 102, mientras que, al mismo tiempo, hidrocarburos isomerizables sin convertir se hacen pasar de la parte inferior de la zona de fraccionamiento 112 rebosando de la placa colectora 132 en la parte superior de la zona de fraccionamiento 102 para su recirculación posterior a la zona de reacción de isomerización. El conducto 120, que comunica con el espacio colector de la placa 132, se halla situado en la parte inferior de la zona de fraccionamiento 112 para la separación del producto intermedio hidrocarbonado de índice de octano medio y componentes cíclicos que se recogen en la pla-

248937



ca colectora 132. Esta separación de una parte del producto intermedio del proceso evita que los componentes cíclicos de este producto se devuelvan a la zona de la reacción de isomerización. La fracción hidrocarbonada que contiene isómeros con índice de octano elevado se hace pasar por la cabeza de la zona de fraccionamiento 112 y se aparta mediante el conducto 113 y se introduce en un refrigerante 114 de donde pasa una corriente de producto líquido al colector 115. El producto líquido se separa del colector 115 mediante el conducto 116 y una parte de este producto se devuelve como reflujo a la zona de fraccionamiento 112 por medio de la bomba 118 y conducto 119. El producto restante del conducto 116 se hace pasar al conducto 117 de donde se separa del proceso como producto hidrocarbonado de propiedades antidetonantes elevadas. La columna desbutanizadora 28 de la figura I puede utilizarse en el conducto 109 en esta forma de realización del invento. Pero si no se utiliza dicho desbutanizador el gas de hidrocarburos de bajo punto de ebullición se aparta del proceso separándolo en el colector 115 y apartándolo del mismo mediante el conducto 133 y la válvula de control de presión 134.

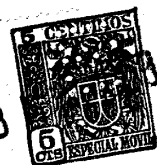
EJEMPLO

La operación específica que sigue del procedimiento de este invento se realizó en un sistema análogo al descrito anteriormente con referencia a la figura I y el catalizador utilizado comprendía alúmina que contenía 0,4% de platino y aproximadamente 4,5% de fluor combinado.

Este ejemplo aclara la isomerización de una fracción de hexano que tiene un intervalo de ebullición de 30°C a 90°C. La composición de esta fracción de hexano fué la siguiente: pentano normal 0,11%; ciclopentano 0,69%; 2,2-dimetilbutano 1,73 %;

248937

13

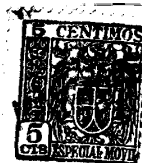


2,3-dimetilbutano 5,07%; 2-metilpentano 25,73%; 3-metilpentano 16%; hexano normal 39,52; metilciclopentano 6,2%; ciclohexano 2,87%; e isoheptanos 2,08%. Con referencia al esquema de la figura I, esta fracción de hexanos se hace pasar en una cantidad de 432,3 moles por hora en forma de líquido a través del conducto 1 por una parte intermedia de la zona de fraccionamiento 2 y se fraccionó en esta parte de la zona de fraccionamiento 2 de modo que pasaran en la cabeza una porción de los isómeros de cadena ramificada contenidos en la alimentación nueva. Una corriente de vapor ascendente en la zona de fraccionamiento 2 se hizo pasar a la parte inferior de la zona de fraccionamiento 12 a través del conducto 24. Una parte del producto intermedio obtenido en la parte inferior de la zona 12 que contiene componentes del producto saliente de la zona de reacción se separó del fondo de la zona 12 a través del conducto 20 y se hizo pasar a la parte superior de la zona de fraccionamiento 2 mediante la bomba 22 y conducto 23. Esta porción del producto intermedio se fraccionó a continuación mezclada con la alimentación nueva introducida en la zona de fraccionamiento 2 a través del conducto 1 y este fraccionamiento produjo una alimentación combinada para la zona de reacción de isomerización. Esta alimentación de la zona de reacción contenía una cantidad de equilibrio de componentes cíclicos y una cantidad aumentada de hidrocarburos isomerizables, con relación a la composición de la alimentación inicial.

La alimentación de la zona de reacción de isomerización se introdujo de la parte inferior de la zona de fraccionamiento 2 a través del conducto 3 a la velocidad de 478,9 moles por hora a un calentador 4 con la composición siguiente: 0,1 moles de ciclo-pentano, 0,3 moles de 2,2-dimetilbutano, 9 moles de 2,3-dimetil-butano, 79,7 moles de 2-metilpentano, 76 moles de 3-metilpentano,

248937

13



202,9 moles de hexano normal, 59,8 moles de metilciclopentano, 18,1 moles de ciclohexano y 33 moles de heptanos. La relación de alimentación combinada fué de 1,1. La alimentación de la zona de reacción de isomerización se vaporizó prácticamente en el calentador 4 y al salir del mismo por el conducto 5 se mezcló en el conducto 10 con gas hidrógeno reciclado procedente del separador 8. La proporción de gas hidrógeno reciclado fué lo suficientemente elevada para que la relación molar de alimentación combinada de hidrocarburos a moles de gas hidrógeno fuera 2.

Una pequeña cantidad de gas hidrógeno esencialmente puro se añadió al sistema a través del conducto 11 para compensar el hidrógeno empleado en la reacción y el que se elimina en forma de gas disuelto. La corriente mixta de hidrocarburo e hidrógeno se introdujo a una temperatura de 316°C en la zona de reacción en la que se lleva a cabo la reacción en fase de vapor a una presión de 37,5 atmósferas y una velocidad espacial del líquido por hora de 2 en presencia del catalizador anteriormente indicado. El producto total saliente de la zona de reacción ascendió a 509,8 moles por hora y tenía la siguiente composición: 13,9 moles de hidrógeno, 27,7 moles de hidrocarburos normalmente gaseosos, 3,0 moles de isopentano, 1,5 moles de pentano normal, 0,1 moles de ciclohexano, 54,3 moles de 2,2-dimetilbutano, 28,9 moles de 2,3-dimetilbutano, 119,3 moles de 2-metilpentano, 79,6 moles de 3-metilpentano, 79,6 moles de hexano normal, 61,8 moles de metilciclopentano. 8,4 moles de ciclohexano y 31,7 moles de heptanos.

El producto saliente de la zona de reacción de isomerización se sacó del reactor 6 a través del conducto 7 a un refrigerante al separador 8, en el que se consiguió una separación de hidrocarburo líquido y gas hidrógeno de reciclado. El gas hidrógeno reciclado contenía prácticamente todo el hidrógeno y una par-

248937

13



te de los hidrocarburos gaseosos normalmente presentes en el producto saliente del reactor y se hizo circular de nuevo del separador 8 a través de los conductos 10 y 5. El producto hidrocarbonado saliente de la zona de reacción de isomerización separado en forma líquida en el separador 8 se hizo pasar a través del conducto 9 a la columna desbutanizadora 28, en la que los gases de hidrocarburos de bajo punto de ebullición contenidos todavía en el líquido del separador se fraccionaron de la parte de hidrocarburo normalmente líquido del producto saliente del reactor. El gas hidrocarbonado así obtenido contenía propano y butanos como componentes principales junto con algunos hidrocarburos más pesados y se separó del proceso por el conducto 30. De la parte inferior de la columna 28 se separó un producto del desbutanizador a través del conducto 29 y se hizo pasar por la válvula 31 y conducto 9 a una parte intermedia de la zona de fraccionamiento 12.

Las condiciones de funcionamiento particulares utilizadas en las zonas de fraccionamiento fueron tales que la temperatura de la parte inferior de la zona de fraccionamiento 2 fuera próxima a los 124°C, mientras que la temperatura de la cabeza de la zona de fraccionamiento 2 fuera del orden de 113°C. La temperatura de la parte inferior de la zona de fraccionamiento 12 fué, aproximadamente, de 113°C y la temperatura de la cabeza de la zona de fraccionamiento 12 fué del orden de 88°C, mientras que se mantuvo una presión superior a la atmosférica de 2,73 atmósferas en las partes superiores de la zona de fraccionamiento 2 y zona de fraccionamiento 12.

En la zona de fraccionamiento 12 se mantuvo una separación en dos fracciones hidrocarbonadas de índice de octano elevado, de modo que se obtuvo un hidrocarburo de índice de octano elevado co-



248937

mo producto de cabeza de la zona de fraccionamiento 12 a través del colector 15 y conducto 17 en la cantidad de 149 moles por hora con la siguiente composición: 3,5 moles de parafinas normalmente gaseosas (en su mayor parte butano), 2,7 moles de isopentano, 1,9 moles de pentano normal, 1,7 moles de ciclopentano, 53,1 moles de 2,2-dimetilbutano, 18,6 moles de 2,3-dimetilbutano, 47 moles de 2-metilpentano, 14,9 moles de 3-metilpentano, 4 moles de hexano normal y 1,6 moles de metilciclopentano. Este producto hidrocarbonado de índice de octano elevado del proceso tenía un índice de octano (determinado por el método F-1) de 98 mediante adición de 0,795 cc. de tetraetilplomo por litro.

De la parte inferior de la zona de fraccionamiento 12 se apartó a través del conducto 20 un producto en la cantidad de 275 moles por hora y se recuperó del proceso a través del conducto 21. Este segundo producto del proceso contenía 1,3 moles de ciclopentano, 7,9 moles de 2,2-dimetilbutano, 23,1 moles de 2,3-dimetilbutano, 103,5 moles de 2-metilpentano, 58 moles de 3-metilpentano, 43,6 moles de hexano normal, 27,2 moles de metilciclopentano, 2,7 moles de ciclohexano y 7,7 moles de heptanos. El índice de octano de esta fracción hidrocarbonada (determinado por el método F-1) mediante adición de 0,795 cc. de tetraetilplomo por litro fué 90. Una cantidad suficiente del producto que pasa por el conducto 20 se devolvió mediante la bomba 22 y conducto 23 a la parte superior de la zona de fraccionamiento 2, de modo que la relación de alimentación combinada de 1,1 se mantuviera. Además, por otra parte, para mantener esta relación de alimentación combinada, la disposición particular de la zona de fraccionamiento 12 y zona de fraccionamiento 2 fué tal que los hidrocarburos cíclicos eliminados del proceso por los conductos 20 y 21 permitieran que los hidrocarburos

248937



isomerizables de bajo punto de ebullición se mezclen con la alimentación nueva introducida separadamente por el conducto 1 a la zona de fraccionamiento 2 y manteniendo así una alimentación conveniente en la zona de reacción de isomerización. Si esta
5 eliminación de hidrocarburos cíclicos, la isomerización no podría llevarse a cabo con éxito puesto que los componentes cíclicos podrían acumularse la alimentación de la zona de reacción de isomerización en una extensión que evitaría que los componentes deseados de la alimentación nueva alcanzaran la zona de reacción. En
10 el proceso combinado del presente invento, según se aclara con el ejemplo anterior, la realización de la reacción de isomerización fué de gran eficacia. El producto de índice de octano elevado se obtuvo en la cantidad de 34,5% en volumen y el producto de índice de octano medio (segundo producto), en la cantidad de
15 63,7% en volumen del líquido de alimentación nueva.

- N O T A -

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

20 1º. Procedimiento para la isomerización de una fracción de hidrocarburos saturados isomerizables en presencia de un catalizador de isomerización, caracterizado por combinar la introducción de una fracción de alimentación nueva de hidrocarburos saturados que comprenda hidrocarburos más pesados que el pentano
25 en una primera zona de fraccionamiento mientras, al mismo tiempo, se hace pasar un producto en fase líquida de la parte inferior de una segunda zona de fraccionamiento a la parte superior de la citada primera zona de fraccionamiento, el paso de una fracción hidrocarbonada saturada en fase de vapor de una parte superior de
30 la citada primera zona de fraccionamiento a la parte inferior de

248937

13



la citada segunda zona de fraccionamiento, separación de la parte inferior de la citada primera zona de fraccionamiento de una alimentación a la zona de reacción de isomerización e introducción de dicha alimentación en una zona de reacción de isomerización en la que los hidrocarburos saturados de índice de octano 5 bajo se isomerizan a hidrocarburos saturados de índice de octano superior, el paso de una corriente saliente en fase líquida de dicha zona de reacción de isomerización a una parte intermedia de la citada segunda zona de fraccionamiento, la separación 10 por la cabeza de la citada segunda zona de fraccionamiento de un producto de índice de octano elevado enriquecido en hidrocarburos isomerizados y la recuperación de los mismos, el paso de la parte inferior de dicha segunda zona de fraccionamiento de un segundo producto que está parcialmente enriquecido en hidrocarburos isomerizados y la devolución de una parte de dicho segundo 15 producto a la parte superior de la citada primera zona de fraccionamiento, como se indicó anteriormente, y la recuperación de otra porción de dicho segundo producto.

2º. El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por introducir una alimentación nueva formada por lo menos 20 predominantemente por una mezcla de hidrocarburos saturados de 6 átomos de carbono por molécula, incluyendo hexano normal, en una parte intermedia de la primera zona de fraccionamiento mientras que, al mismo tiempo, se hace pasar un producto en fase líquida, que contenga hexano normal, de la parte inferior de la segunda zona de fraccionamiento a la sección superior de la citada 25 primera zona de fraccionamiento, haciendo pasar los isohexanos de una parte superior de la citada primera zona de fraccionamiento e introduciendo los mismos por la parte inferior de dicha segunda zona de fraccionamiento, separando de la parte inferior de 30

248937



la citada primera zona de fraccionamiento una fracción hidro-
carbonada de concentración de hexano normal superior a la cita-
da alimentación nueva y haciendo pasar la misma a la zona de
reacción de isomerización, en la que se forma un producto de
5 isomerización de concentración aumentada en isohexano, introdu-
ciendo el producto hidrocarbonado saliente isomerizado de la zo-
na de reacción por una parte intermedia de dicha segunda zona
de fraccionamiento, haciendo pasar por la cabeza de dicha segun-
da zona de fraccionamiento un producto hidrocarbonado de índice
10 de octano elevado, enriquecido en isohexano, y recuperando el
mismo, separando de la parte inferior de dicha segunda zona de
fraccionamiento un segundo producto que tenga un índice de octa-
no que sea inferior al del citado producto de cabeza y superior
al de la citada alimentación original y haciendo pasar una par-
15 te de dicho segundo producto a la parte superior de la citada
primera zona de fraccionamiento, mientras se aparta simultánea-
mente otra parte de dicho segundo producto del proceso.

3°. El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, carac-
terizado por que la fracción hidrocarbonada separada de la parte
20 inferior de la primera zona de fraccionamiento y que tiene una
concentración superior en parafinas normales que la alimentación
nueva, se somete, mezclada con hidrógeno, al contacto con un ca-
talizador de isomerización que comprende alúmina, platino y ha-
lógeno combinado a una temperatura en el intervalo de 150° a
25 455°C, a una presión de 6,5 a 70 atmósferas y a una velocidad
espacial del líquido por hora en el intervalo de 0,1 a 10 a la
cual se forma esencialmente una mezcla en equilibrio del produc-
to de reacción de isomerización, se separa hidrógeno y productos
normalmente gaseosos de dicha mezcla en equilibrio y la última
30 se introduce a continuación en la segunda zona de fraccionamien-

248937 18



to por un punto entre los de separación del producto hidrocar-
bonado de índice de octano elevado y del segundo producto.

4^a. El procedimiento de la reivindicación 3, caracteri-
zado porque la isomerización se efectúa en presencia de un ca-
5 talizador que comprende alúmina, de 0,1% a 2% en peso de plati-
no y prácticamente de 2,5% a 4,5% en peso de fluor combinado a
una temperatura por lo menos de 200°C y a una presión a la que
la fracción hidrocarbonado introducida de la parte inferior de
la primera zona de fraccionamiento a la zona de reacción se man-
10 tenga en ella esencialmente en fase de vapor y el fraccionamien-
to de la mezcla en equilibrio producida en la reacción de iso-
merización y la fracción hidrocarbonada de alimentación nueva
se efectúa a una presión inferior a la presión mantenida en la
zona de reacción.

15 5^a. Un procedimiento para la isomerización de una frac-
ción de hidrocarburos saturados isomerizables.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilus-
trado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han
especificado.

20 Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid

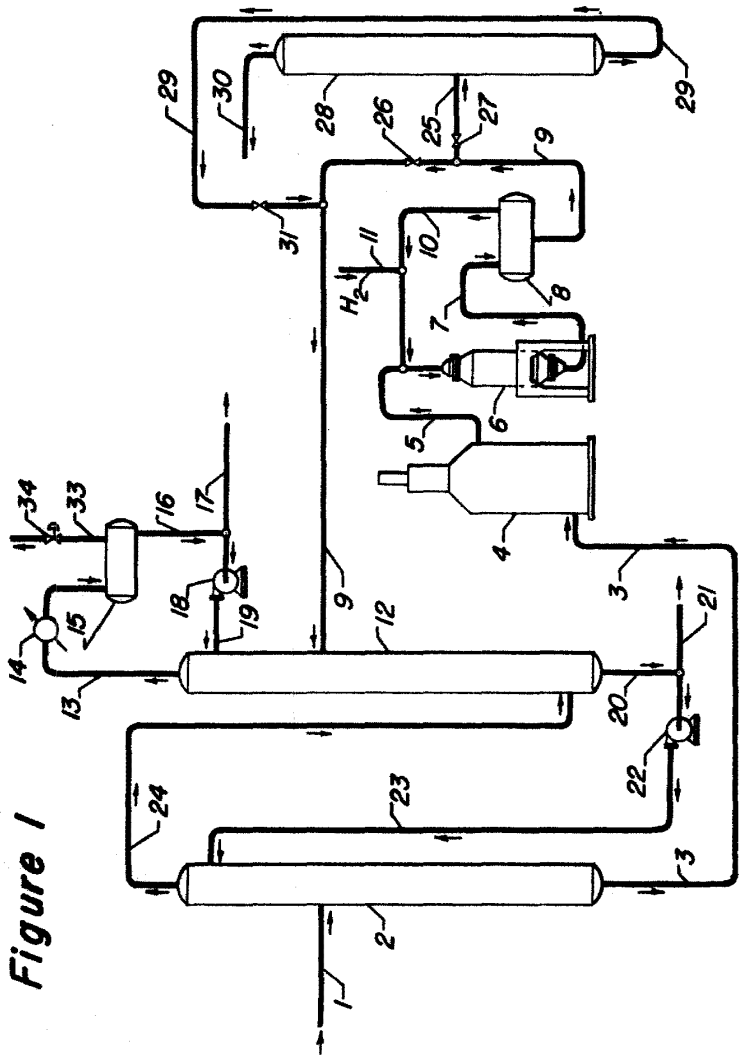
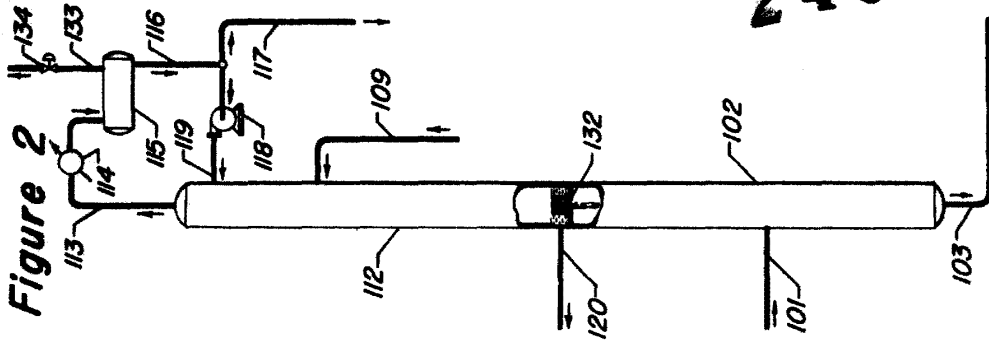
18 MAY. 1959

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.



248937



Alberto J. Elizabeta