



337426

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 1 de Marzo de 1.967, con el núm. 337.426

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 METODO DE REGENERAR UN CATALIZADOR ACIDO DE FLUORURO DE HIDROGENO AGRIO"

Este invento se refiere a un método mejorado para la regeneración de catalizadores de ácido fluorhídrico, y particularmente para regenerar el catalizador de HF utilizado en la alcoholación de un hidrocarburo iso parafínico con un hidrocarburo olefínico, para mantener de esta manera en un nivel deseable a la composición del catalizador.

5

La alcoholación de un hidrocarburo parafínico con un hidrocarburo olefínico, en presencia de un catalizador ácido, es un procedimiento bien conocido. Un ca

10



talizador comúnmente utilizado es flururo de hidrógeno, o flururo de hidrógeno que contiene diversas cantidades de agua y materiales alquitranosos pesados.

5 En procedimientos del tipo citado, se necesita una regeneración periódica del catalizador. Esto se logra usualmente retirando una corriente del catalizador de ácido fluorhídrico de la sección de alcoholación y ha
10 ciéndola pasar a una columna de regeneración, en la que el HF es separado de la misma, por ejemplo, con isobutano caliente. La finalidad de esta regeneración es la de eliminar del catalizador el agua en exceso y los aceites solubles en el ácido que se acumulan en el sistema. Estos aceites son de composición polimérica, y se producen en equilibrio con el hidrocarburo alcoholado y -
15 los alquitranes pesados en la reacción de alcoholación. El término "diluyente orgánico pesado" es utilizado para referirse a estos aceites solubles en ácido y a los alquitranes.

20 Los procedimientos de la técnica anterior para regenerar catalizadores líquidos, tales como catalizadores de ácido fluorhídrico, implican usualmente diversos esquemas de destilación que tienen varias desventajas. Por ejemplo, ya que es un sistema ácido, la presencia de agua causará graves problemas de corrosión
25 en la columna de regeneración y en cualquier medio de condensación asociado con la misma. Además, se debe aplicar suficiente calor a la corriente de catalizador con el fin de evaporar el catalizador para recuperarlo como un producto purificado. Sin embargo, en la evaporación
30 de esta corriente de catalizador quedará un residuo no



5 evaporado de diluyente orgánico pesado que tenderá a en-
suciar los tubos de los medios de transferencia de calor.
Otro problema que se presenta en los procedimientos de la
técnica anterior es la dificultad de proporcionar canti-
dad suficiente de medio separador para que las pérdidas
de ácido en el residuo de alquitran se hagan mínimas. Si
se hace pasar suficiente cantidad de medio separador a
la columna de regeneración para que no quede ácido en el
producto de colas, se arrastran frecuentemente en la fra-
cción de cabezas excesivas porciones del diluyente orgá-
nico pesado. Dicho arrastre contamina la corriente de -
catalizador evaporado, creando de ésta manera problemas
adicionales de ensuciamiento o incrustación en las con-
ducciones y medios de condensación asociados con el sis-
tema de regeneración.

10
15 Tal como se utiliza aquí, se pretende que el
término "Catalizador agrío" incluya catalizadores de áci-
do fluorhídrico que contengan diversas cantidades de di-
luyentes orgánicos pesados y/o diversas cantidades de -
agua. Además, se pretende que estén incluidos en esta
definición otros contaminantes menores que se pueden en-
contrar normalmente en la corriente saliente de catali-
zador ácido. Típicamente, un catalizador ácido agrío ten-
drá la siguiente composición.

20
25 ácido fluorhídrico 82 a 85% en peso; diluyente
orgánico pesado 14 a 17,9% en peso; y agua 0,1 a 1,0% en
peso.

30 Hasta ahora, los sistemas de regeneración de
catalizadores ácidos de HF de la técnica anterior, han
previsto que el catalizador agrío fuera separado o des-

337426



5 doblado en dos corrientes aproximadamente iguales: siendo
utilizada una corriente para reflujo en frio en la parte
superior de la columna de regeneración, y siendo precalentada la otra para evaporar al menos el 90% de la misma antes de ser introducida en la columna de regeneración en la posición o punto de alimentación. En dicho diseño de la técnica anterior era necesario precalentar la corriente de catalizador agrio hasta temperaturas excesivas, con el fin de lograr la evaporación, tanto del contenido de ácido como del contaminante de diluyente orgánico pesado. Así, después de dicha evaporación, el líquido remanente en la corriente era esencialmente todo de diluyente orgánico pesado que contenía los alquitranes poliméricos. Este material residual tenía tendencia a ensuciar el precalentador y la columna. Inversamente, era también esencial en los diseños de la técnica anterior que se hiciera mínimo el ensuciamiento, a causa de que una parte sustancial de la entrada total de calor en el sistema de regeneración de ácido procedía de la necesidad de precalentar el catalizador agrio. En este sistema de la técnica anterior, se utilizaba para el reflujo generalmente la mitad del ácido agrio suministrado a la columna de regeneración. Ya que este reflujo frio era introducido en la parte superior de la columna de regeneración a una temperatura de trabajo normal, por ejemplo de 88°C, se evaporaba súbitamente de inmediato en el sistema colector de cabezas. Por esto, tenía lugar en la columna de regeneración muy poca separación fraccionada, si la había, de esta corriente de reflujo de ácido agrio.

30 **337426**



En un sistema de regeneración de catalizador de la más reciente técnica anterior (patente USA número 3.171.865), se elimina el condensador de cabezas de la columna de regeneración realizando un contacto directo y una condensación de los vapores de ácido ascendentes con una pulverización de isobutano frío en la sección superior de una columna de regeneración. El condensado resultante y el isobutano en exceso son retirados entonces de la columna de regeneración en forma de un líquido, y son devueltos para ser utilizados de nuevo en el procedimiento de alcoholación. Se observa a partir de esta descripción que el producto de cabezas de la columna de regeneración es enteramente un producto líquido, ya que se utiliza un plato de condensación total en la parte superior de la columna, para recoger el material condensado.

Correspondientemente, el presente invento crea un método de regenerar catalizador de ácido fluorhídrico agrio, que comprende calentar y evaporar parcialmente dicho catalizador, introducir el catalizador parcialmente evaporado en una columna de fraccionamiento en un punto de alimentación entre una sección de rectificación, superior, y una sección de separación, inferior, de dicha columna, introducir hidrocarburo parafínico relativamente frío en la parte superior de dicha sección de rectificación, añadir hidrocarburo parafínico relativamente caliente en el fondo de dicha sección de separación, retirar como cabezas de dicha columna una corriente de vapor que comprende catalizador de fluoruro de hidrógeno regenerado e hidrocarburo parafínico, y retirar el residuo



como producto de colas.

Refiriéndose a los dibujos anejos, un catali-
zador de ácido fluorhídrico agrio, que contiene diluyen
te orgánico pesado y agua, es hecho pasar a través de
5 la conducción 11 a la zona de calentamiento 12, que pue
de ser un intercambiador de calor convencional que uti-
lice, por ejemplo, aceite caliente en la conducción 13,
como medio de transferencia de calor. En la zona de ca-
lentamiento 12, se suministra calor de manera que se -
10 evapora solo una porción del fluido saliente total de
la zona de calentamiento, en la conducción 19. El flui
do saliente total de la conducción 19 es hecho pasar
a la columna de regeneración 10 y es fraccionado intro
duciendo un hidrocarburo parafínico recalentado, tal -
15 como isobutano, en la columna 10 por la conducción 14;
e introduciendo hidrocarburo parafínico relativamente
frio, tal como isobutano, en la columna 10 por la con-
ducción 15.

La corriente de reflujo frio y el medio sepa
20 rador calentado pueden ser de la misma composición o
pueden ser diferentes. Por ejemplo, se puede utilizar
isobutano para la separación y n-butano para el reflu-
jo. Sin embargo, en cualquier caso, es preferible que
la corriente de reflujo (conducción 15) esté sustan-
25 cialmente exenta de diluyente orgánico, y el medio se
parador (conducción 14) esté sustancialmente exento
de contaminación de catalizador ácido. Similarmente,
es preferible que la corriente 14 y la corriente 15
sean de la misma composición, tal como principalmen-
30 te isobutano exento de catalizador, obtenido por ejem



plo como un producto de colas de una batería de fraccionamiento, que es parte del procedimiento de alcoholación global.

5 Se puede observar de la descripción anterior -
que el hidrocarburo parafínico relativamente caliente,
alimentado en la columna 10 a través de la conducción 14,
actúa como medio separador para la sección de la columna
situada debajo del plato de alimentación, designado en
el diagrama como plato número 4. También, el hidrocarburo
10 ro parafínico relativamente frío alimentado en la columna
por la conducción 15 (por encima del plato 1), actúa
como reflujo en la columna para el control de la temperatura
de las cabezas, y también proporciona rectificación
en la sección superior de la columna 10. Ya que la
15 carga de ácido agrio de la conducción 19 ha sido solo -
evaporada parcialmente, la columna 10 puede funcionar
como una verdadera columna de fraccionamiento en lugar
de solo como una columna de separación. Todo el ácido re-
generado y todo el hidrocarburo parafínico añadido como
20 medio separador en la conducción 14 y como reflujo en la
conducción 15, es retirado en las cabezas en forma de -
una corriente de vapor total en la conducción 16. El al-
quitrán, aceite y "mezcla de ebullición constante" (MECQ)
remanentes son retirados, de manera continua o periódica,
25 de la columna de fraccionamiento 10 por la conducción
17. (MEC es una mezcla de HF y agua que es retirada
en el producto de colas y que es una verdadera mezcla
de ebullición constante con una composición de aproximadamente
40% en peso de HF y 60% en peso de agua, pero que
30 en la práctica puede contener hasta 60% de HF).



Entonces, el método de este invento proporciona una nueva flexibilidad, ya que se pueden variar considerablemente el grado de fraccionamiento haciendo variar la cantidad de medio separador añadido en la conducción 14 y de reflujo en la conducción 15. Por ejemplo, aumentando la cantidad de medio separador, una cantidad específica y controlada del aceite del diluyente orgánico puede ser arrastrada en las cabezas hacia el sistema de alcoholación. Trabajando de esta manera, se puede mantener un medio de reacción de acidez relativamente baja (70%-90% en peso de HF, preferiblemente de 80 a 85%). Inversamente, una reducción en la cantidad de medio separador puede reducir la cantidad de diluyente orgánico en el producto de cabezas, elevando de esta manera el grado de acidez (siendo una acidez grande por encima de aproximadamente 90% de HF en peso) del medio de reacción. El sistema de acidez relativamente pequeña es deseable para hacer máximo el índice de octano del producto alcoholado. El sistema de acidez relativamente grande es deseable para hacer mínima la inversión de capital de las instalaciones de alcoholación. Así, el presente invento permite flexibilidad de trabajo para lograr un equilibrio económico particular entre el índice de octano y la inversión de capital.

Se ha de hacer observar que toda la carga de catalizador de ácido agrio es hecha pasar a través del calentador 12 y que por el calentador 12 se induce solamente el calor suficiente para causar la evaporación parcial de la carga de ácido agrio. Por lo tanto, el diluyente orgánico pesado permanecerá en fase líquida jun



to con considerable cantidad de catalizador ácido líquido, y pasará a través del calentador a temperaturas y composiciones que no conducen a la coquización y ensuciamiento. Se deberá también hacer observar que penetrando
5 todo el ácido en la columna regeneradora 10 anterior, - por ejemplo en el plato numero 4, se logrará la evaporación del catalizador ácido remanente y cualquier porción deseada del diluyente orgánico pesado, en una zona 18 de temperatura relativamente alta. Por lo tanto, todo el di
10 luyente orgánico pesado será puesto en contacto con el medio separador de hidrocarburo parafínico relativamente caliente, que penetra en la columna 10 en un punto por debajo del plato número 5. Se proporciona ahora una atmósfera que conduce en gran manera a la descomposición
15 de los fluoruros combinados en el material de colas, que será retirado del fondo de la columna regeneradora 10 por la conducción 17. También, a causa de que se proporciona suficiente calor por el hidrocarburo parafínico caliente que penetra a través de la conducción 14 en el fondo de
20 la columna regeneradora 10, para evaporar el reflujo de hidrocarburo parafínico frío, además del requerido para evaporar la carga de ácido, tiene lugar una considerable separación que disminuye la posibilidad de excesivas pérdidas de catalizador en los alquitranes de colas. Los va
25 pores de catalizador que ascienden en la columna 10 son puestos en contacto con un reflujo interno que comprende HF e hidrocarburo parafínico. El hidrocarburo parafínico suministrado por la corriente de reflujo a través de la conducción 15 desplaza al diluyente orgánico de la fase de vapor, según las volatilidades relativas individua-

3.4.67

337428



les. Dicha disposición no solamente proporcionará un mecanismo de transferencia de calor, sino que también proporcionará un mayor grado de separación fraccionada, impulsando a los componentes más pesados del diluyente orgánico a la fracción de colas de la columna regeneradora, que es retirada por la conducción 17.

De acuerdo con la práctica de este invento, el catalizador agrio, usualmente a una temperatura entre 85 y 105°C, es calentado hasta una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 107°C y aproximadamente 149°C, y preferiblemente entre aproximadamente 116°C y aproximadamente 138°C, en una cantidad suficiente para evaporar solo parcialmente el material de carga. Preferiblemente, se añade suficiente calor para evaporar el material de carga en la extensión de entre 10 y 65%, más deseablemente entre 45 y 55%, en peso de la carga total. Trabajando de esta manera, las condiciones de la zona de calentamiento son tales que no aparece el ensuciamiento por los alquitranes de residuo.

El hidrocarburo parafínico, que está relativamente caliente y es utilizado para medios de separación en el fondo de la columna regeneradora, es preferiblemente recalentado hasta una temperatura en el margen entre aproximadamente 177°C y aproximadamente 260°C, y todavía mejor entre aproximadamente 227°C y aproximadamente 238°C. La utilización del hidrocarburo recalentado no solo introduce suficiente calor en la columna, para fines de separación en la sección separadora de la columna, sino que también proporciona suficiente calor para descomponer los complejos de fluoruro que están presentes en la ali



mentación de ácido agrio, de manera que se puede recuperar el residuo sustancialmente exento de fluoruros ácidos. La sección separadora de la columna está construída preferiblemente con platos que tienen retención de líquido, de manera que se puede lograr una verdadera separación. Sin embargo, se pueden utilizar otros platos, tales como platos de placa perforada, ya que la única exigencia para la sección separadora es que debe haber un contacto íntimo entre el líquido descendente y los vapores ascendentes.

La temperatura en el plato de alimentación, por ejemplo aproximadamente en el punto 18 del diagrama, deberá ser preferiblemente mayor de aproximadamente 138°C, estando la temperatura más preferible en el margen entre aproximadamente 138°C y aproximadamente 149°C, con el fin de lograr la descomposición de los complejos de fluoruro.

El hidrocarburo parafínico que puede ser utilizado como reflujo en la columna de regeneración es hecho pasar típicamente a la columna a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 29°C y aproximadamente 52°C, y preferiblemente entre aproximadamente 35°C y aproximadamente 42°C. Se deberán utilizar cantidades suficientes de reflujo, de manera que la temperatura de las cabezas de la columna no exesa preferiblemente de aproximadamente 91°C. Usualmente, la temperatura de las cabezas deberá ser mantenida entre aproximadamente 74°C y 91°C.

La práctica del presente invento se realiza preferiblemente en unión con el procedimiento para al



cohilar un hidrocarburo iso-parafínico, tal como iso-
butano, con un hidrocarburo olefínico, tal como una -
mezcla de los butilenos y propileno. Dicho de manera
breve, en un reactor de alcoholación, la isoparafina
5 y la olefina son combinadas en presencia de un catali-
zador ácido, tal como ácido fluorhídrico. Se prefiere
emplear un exceso de la isoparafina sobre la olefina.
Por ejemplo, la relación de isoparafina a olefina pue
de variar entre 4 a 1 y 20 a 1 pero, preferiblemente,
10 estará dentro del margen de aproximadamente 12 a 1.
Generalmente, la temperatura en el reactor de alcohili-
lación está entre aproximadamente 26,7°C y 37,8°C, -
aunque la temperatura del reactor, puede ser mayor o
menor que estos límites. El fluido saliente del reac-
15 tor es hecho pasar a una zona de sedimentación en la
que el fluido saliente es dejado sedimentar y formar
tres (3) capas o fases distintas: una capa superior
que contiene el hidrocarburo alcoholado e isoparafi-
na que no ha reaccionado, una capa intermedia que con-
20 siste en una emulsión de catalizador e hidrocarburo,
y una capa inferior que comprende catalizador agrio.
El catalizador agrio es retirado de la capa inferior,
una porción de dicho catalizador es reciclada el reac-
tor, y otra porción, usualmente mucho menor, es hecha
25 pasar a la sección regeneradora de ácido que se des-
cribe anteriormente. La capa de hidrocarburo, que con-
tiene el hidrocarburo alcoholado e hidrocarburo isopa-
rafínico en exceso, es cargada a una batería de fra-
ccionamiento situada aguas abajo, para recuperar el
30 producto alcoholado.

337426



Ejemplo.- Con el fin de ilustrar más aún el invento, se presentan seguidamente datos de una operación típica practicada generalmente de acuerdo con los dibujos anejos:

5 Composición de alimentación de ácido agrio: (procedente del sedimentador de fluido saliente del reactor).

Acido fluorhídrico (HF)	83% en peso
Diluyente orgánico pesado	16% en peso
Agua	1% en peso

10 Condiciones de trabajo.-

Conducción (11), entrada de alimentación al calentador 37,8°C

Conducción (19), salida de alimentación del calentador 121°C

15 Conducción (11), parte superior de la columna 91°C máximo

Conducción (18), parte media de la columna en el plato de alimentación 138°C

Conducción (14), fondo de la columna 232°C

20 Conducción (15), reflujo de isobutano 37,8°C

Balance de material litros/hora

Alimentación de ácido agrio 994

Cabezas de la columna - ácido regenerado

+ isobutano 6234

25 Isobutano recalentado 2770



Reflujo de isobutano " 2450
Alquitrán y MEC 19,8

5 Aunque el presente método ha sido descrito como susceptible de ser aplicado a la regeneración de un catalizador agrio que ha sido utilizado en la alcoholación de isobutano con un material de alimentación que contiene olefinas, el método es también susceptible de ser aplicado a la regeneración de ácido agrio que se utiliza en la alcoholación de otras isoparafinas con
10 otros materiales de alimentación hidrocarbonados olefínicos. Por ejemplo, un catalizador ácido del tipo aquí citado puede ser utilizado para catalizar la reacción entre otros hidrocarburos parafínicos, tales como isopentano, uno o más de los isohexanos, o mezclas
15 de las isoparafinas antes mencionadas, heptanos de cadena ramificada, y otros hidrocarburos alifáticos de tipo ramificado y estructura de cadena, y reaccionantes olefínicos, tales como los hidrocarburos olefínicos normalmente gaseosos incluyendo propileno, 1-buteno,
20 no, 2-buteno, isobutileno, los amilenos isómeros, los hexenos, los heptenos, e hidrocarburos olefínicos de más alto peso molecular.

Se pretende que el término "catalizador de ácido fluorhídrico" incluya catalizadores en los que
25 el fluoruro de hidrógeno es el ingrediente activo esencial. Así, el mismo incluye fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhidro o ácido fluorhídrico, e incluye fluoruro de hidrógeno que contiene diversos aditivos o activadores, tales como trifluoruro de boro. Preferiblemente, se utiliza fluoruro de hidrógeno anhidro
30



dor de fluoruro de hidrógeno regenerado e hidrocarburo parafínico, y retirar el residuo como un producto de colas.

5 2.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador agrio es calentado hasta una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 107°C y aproximadamente 149°C, el hidrocarburo parafínico frío es añadido a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 29°C y aproximadamente 52°C, y el hidrocarburo parafínico caliente es añadido a una temperatura entre aproximadamente 177°C y aproximadamente 260°C.

15 3.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se evapora en la zona de calentamiento entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 65% en peso del catalizador de ácido agrio.

20 4.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el hidrocarburo parafínico contiene una mezcla de compuestos de 3 a 5 átomos de carbono.

5.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el hidrocarburo parafínico contiene principalmente isobutano.

25 6.- Un método de regenerar un catalizador ácido de fluoruro de hidrógeno agrio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

337426



Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 ABR' 1967

Madrid.

P.A.

Alberto de Elzabur
For Fides

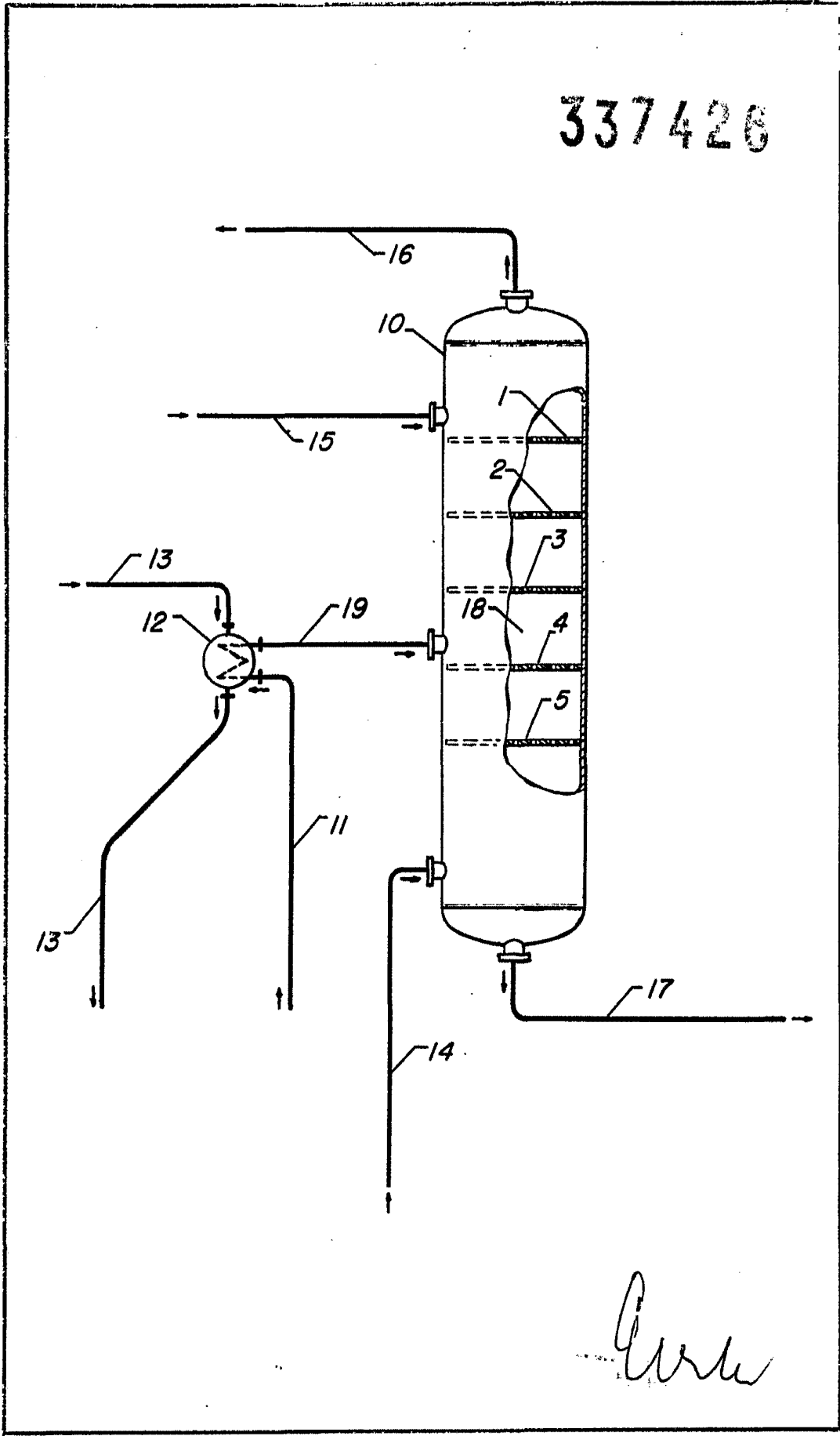
337426

3.4.67

- 17 -

FBG.

337426



Arce