

P.- 34.848

Case 1161



338888

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois  
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE ALCOHILACION

15.5.67



Este invento se refiere a una alcoholación de iso-  
parafina-olefina en la que se obtiene un producto alcoholado  
(producto de alcoholación) de calidad acrecentada.

5 La fabricación de motores para automoviles con  
alta relación de compresión ha precisado la utilización de  
combustibles con alto índice antidetonante en estos moto-  
res, para obtener el máximo rendimiento de potencia de CV  
de los mismos. Esta demanda de combustibles de más alto  
índice de octano ha conducido a una utilización acrecentada  
10 da de isoparafinas de mayor peso molecular en calidad de  
agentes de mezcla para gasolinas.

Un manantial conveniente de dichas isoparafinas  
de mayor peso molecular es la alcoholación catalítica de  
isoparafinas de bajo punto de ebullición tales como isobu-  
15 tano con olefinas, por ejemplo propileno, butilenos, amilenos  
y mezclas de los mismos. Por lo tanto, un objeto de este  
invento consiste en crear un procedimiento que produzca  
combustibles para motores con índice de octano incluso más  
alto que lo que se ha logrado hasta ahora en la técnica an-  
20 terior. Un objeto adicional de este invento consiste en  
crear un procedimiento para la producción de un producto de  
reacción de isoparafina y olefina, en el cual se utiliza un  
sistema de reacción relativamente perfecto ( es decir con  
menos reacciones secundarias), para producir alcoholatos de  
25 índice de octano extremadamente alto con puntos de ebullición  
en el final de destilación bien por debajo de la especificación  
de 204°C para alcoholatos de combustibles para  
motores.

Correspondientemente, este invento crea un proce-  
30 dimiento de alcoholación que comprende hacer reaccionar una

338888



isoparafina con una olefina en condiciones de alcoholación  
sustancialmente anhidras y en presencia de un catalizador  
que comprende una mezcla de fluoruro de hidrógeno sustan-  
cialmente anhidro y menos de aproximadamente 25% en peso  
de diluyente orgánico, que consiste esencialmente en el  
producto de reacción de isobutileno y fluoruro de hidróge-  
no sustancialmente anhidro, y tiene un peso molecular entre  
200 y 500, y recuperar subsiguientemente un producto alcohili-  
lato de alto índice de octano.

De acuerdo con aspectos preferidos del invento,  
la isoparafina es hecha reaccionar con la olefina a una tem-  
peratura dentro del margen entre aproximadamente 18°C y  
aproximadamente 93°C, una presión dentro del margen entre  
aproximadamente la atmosférica y aproximadamente 40 atmós-  
feras, un tiempo de contacto entre aproximadamente 30 se-  
gundos y aproximadamente 1200 segundos, una relación en  
volumen de ácido a hidrocarburo entre aproximadamente 0,5  
y aproximadamente 20,0, una relación molar de isoparafina  
a olefina entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 20:1  
y en presencia de la mezcla catalizadora antedicha, que no  
contiene más de 1% en peso de agua.

Los reaccionantes preferidos para ser utilizados  
en el procedimiento del invento son isobutano y una mezcla  
de hidrocarburos olefínicos C<sub>4</sub>.

Aunque el procedimiento es particularmente aplica-  
ble a la alcoholación de isobutano con un material de ali-  
mentación olefínico que contiene butileno, se puede utili-  
zar también el procedimiento con otros materiales de alimen-  
tación hidrocarbonados isoparafínicos y otros materiales de  
alimentación hidfocarbonados olefínicos, para producir

336888



alcoholatos para combustibles de motores para aviación,  
o productos hidrocarbonados alifáticos de más alto punto  
de ebullición. Así, se pueden utilizar en calidad de ma-  
terial de alimentación otros hidrocarburos isoparafínicos  
5 tales como uno o más de los isopentanos, isohexanos o iso-  
heptanos o mezclas de los mismos, o cualquier otro hidro-  
carburo alifático con estructura de cadena ramificada. Si-  
milarmente, en calidad de reaccionantes olefínicos, se pue-  
den utilizar las olefinas normalmente gaseosas, incluyendo  
20 propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, los amilenos  
isómeros, los hexenos, los heptenos, y en calidad de agente  
alcoholante olefínico en el procedimiento se pueden utili-  
zar hidrocarburos olefínicos de más alto peso molecular y  
mezclas de los mismos.

15 Condiciones particularmente deseables de alcohie-  
lación para el procedimiento del invento incluyen una tem-  
peratura dentro del margen entre aproximadamente 1°C y  
aproximadamente 43°C, y un tiempo de contacto entre aproxi-  
madamente 100 segundos y aproximadamente 800 segundos.

20 Tal como se ha indicado, el catalizador compren-  
de una mezcla de fluoruro de hidrógeno sustancialmente an-  
hídrico con menos de aproximadamente 25% en peso de diluyen-  
te orgánico que consiste esencialmente en el producto de  
reacción de isobutileno y HF sustancialmente anhídrico, y tie-  
25 ne un peso molecular entre 200 y 500. El diluyente orgá-  
nico es preparado usualmente fuera de la zona de reacción  
de alcoholación. En un método de preparar el diluyente  
orgánico, se hacen burbujear entre 1 y 2 volúmenes de iso-  
butileno en un recipiente que contiene 1 volumen de ácido  
30 fluorhídrico y está a una presión de aproximadamente 3,4

338888



atmósferas manométricas. Se observa una elevación de temperatura entre aproximadamente 11 y aproximadamente 28°C cuando tiene lugar la polimerización-ciclización. El diluyente orgánico resultante, que es soluble en ácidos, puede ser añadido a la corriente circulante ácida de la instalación de alcoholación con fluoruro de hidrógeno, de cualquier manera apropiada. Se ha encontrado que el diluyente orgánico, con el fin de que sea de utilidad significativa, habrá de tener un peso molecular entre 200 y 500. En un método alternativo para producir este diluyente orgánico, se puede reciclar ácido fluorhídrico a un sistema de reactor de alcoholación y sedimentador a una velocidad constante. Se puede cargar isobutileno en el reactor y se puede poner en contacto con el ácido, mientras el reactor es mantenido a temperatura controlada. El producto de reacción resultante, que tiene un peso molecular más alto que la alimentación, es retirado entonces usualmente en forma de una solución en HF en exceso. De esta manera, la presión del reactor será la presión de vapor de isobutileno. El ácido fluorhídrico que contiene diluyente orgánico es puesto entonces en contacto con una solución básica con lo cual el fluoruro de hidrógeno es neutralizado y el diluyente orgánico es liberado del ácido. La base, que puede ser hidróxido de potasio u otra base apropiada, es puesta en contacto con la mezcla de HF y diluyente orgánico en un recipiente apropiado, bajo un PH controlado. Si es necesario, se puede utilizar enfriamiento exterior. El diluyente orgánico neutralizado o ligeramente básico es retirado del recipiente y es lavado en contracorriente en una torre de lavado de agua. El diluyente orgánico circula



entonces hacia el almacenamiento a través de medios inertes de secado, y está dispuesto para ser utilizado en el procedimiento de alcoholación cuando se desee.

5 El procedimiento del presente invento es ilustrado por el ejemplo siguiente. La composición de la corriente de alimentación de alcoholación utilizada es como sigue, en moles %. Etano, vestigios; propano, 0,3; propileno 0,1 butilenos 5,1; isobutano, 86,1; butano normal, 8,3; pentanos, 0,1. Se prepara diluyente orgánico fuera de la instalación de alcoholación mediante las reacciones de polimerización - ciclización de isobutileno con fluoruro de hidrógeno anhidro, de manera que se logra un diluyente orgánico con un peso molecular ( medio) de 262. Este diluyente orgánico está caracterizado además por una densidad (15,6°C (15,6°C ) de 0,8741, un índice de bromo de 169, un índice de dieno de 86,6 y un punto de ebullición inicial de 160°C y un punto de ebullición cuando ha destilado el 95%, de 402°C. Este diluyente orgánico fue añadido entonces a la zona de reacción de alcoholación en mezcla con el ácido fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhidro de manera que la concentración ácida obtenida se mantuvo en 80,7% de HF, y el contenido de agua fué limitado a 0,8%. La relación en volumen de ácido a hidrocarburo se mantuvo aproximadamente en 9,0: La relación molar de isobutano a olefina fue ajustada en aproximadamente 17,0 y la temperatura del reactor fue mantenida en aproximadamente 7°C. El tiempo de contacto en la zona de reacción de alcoholación fue mantenido en aproximadamente 785 segundos. El tiempo de contacto está expresado convenientemente en términos de espacio tiempo, que es definido como el volumen de catalizador dentro de la zona de reacción, dividido por el volumen de los

10  
15  
20  
25  
30

338888



reaccionantes hidrocarbonados cargados en la zona por se-  
gundo. La presión en el sistema de reacción de alcoholila-  
ción fue mantenida en aproximadamente 10 atmósferas, para  
mantener a los hidrocarburos y al catalizador en fase sus-  
tancialmente líquida. Se produjo un producto de alcoholila-  
to para combustibles de motores con un punto de ebullición  
al final de la desliación bien por debajo de 204°C y un ín-  
dice de octano con plomo mayor que 113,5. Además, tal co-  
mo se mostrará por una comparación entre productos de al-  
coholilato obtenidos por métodos conocidos y el alcoholilato  
obtenido de acuerdo con el invento, resulta evidente que  
se ha producido en una operación económica o rentable un  
alcoholilato de lo mas superior.

Aunque se utilizaron diferentes materiales de  
carga, se puede efectuar todavía una comparación válida te-  
niendo en cuenta que se sabe que un material de alimentación  
que consiste en olefinas  $C_4$  produce un alcoholilato que tie-  
ne un índice de octano aproximadamente tres unidades de  
índice de octano mas alto que un material de alimentación  
que consiste en olefinas  $C_3$  y  $C_4$  en condiciones de trabajo  
comparables. Así, un alcoholilato de índice de octano, sin  
plomo EV OK F-1 de 91,6 derivado de un material de alimen-  
tación de olefinas  $C_3-C_4$  es considerado comparable a un  
alcoholilato de índice de octano sin plomo de F-1 94,6 produ-  
cido alcoholilando un material de alimentación de olefinas  
 $C_4$ .

En la tabla I que sigue, se comparan tres alco-  
hilatos. Se produjeron alcoholilatos "C" y "A" en modernas  
instalaciones de alcoholilación con fluoruro de hidrógeno  
mientras que el alcoholilato "D" fue producido utilizando el

338888



procedimiento del presente invento. Se deberá hacer observar que aunque el alcoholato "C" de la Tabla I tiene un índice de octano sin plomo F-1 de 91,6 y el alcoholato "A" tiene un índice de octano sin plomo F-1 de 94,0, por razones de comparación estos son considerados respectivamente como índices de octano sin plomo F-1 de 94,6 y 97,0, a causa de las diferencias de material de alimentación antes explicadas. Se observará que el alcoholato "D" producido por el procedimiento de este invento tiene un índice de octano sin plomo F-1 de 98,9. Por lo tanto se logra mediante este invento una ganancia relativa de al menos 1,9 unidades de índice de octano.

El examen de los análisis de los alcoholatos producidos, presentado en la Tabla I, indica que la diferencia principal entre los alcoholatos era la extensión de formación de subproductos. El alcoholato "C" tenía alto contenido de isopentano y contenido mas alto de materiales mas pesados que  $C_8$ . El alcoholato "C" tenía una fracción  $C_9$  de 11,5% en peso, comparado con 5,9% en peso para el alcoholato "A" y solo 2,3% en peso para el alcoholato "D". Nuevas comparaciones de las fracciones  $C_8$  de los alcoholatos producidos indican que el alcoholato "D" tenía una distribución mucho más favorable que el alcoholato "C" o el alcoholato "A". Es decir, existe 81,3% en peso de trimetilpentanos (basado en el total de  $C_8$ ) en el alcoholato "C", comparado con 84,8% en peso de trimetil-pentanos en el alcoholato "A", mientras que el alcoholato "D" tenía 92,2% en peso de trimetil pentanos. Además, los respectivos puntos de ebullición en el final de la destilación de los alcoholatos indican además que los alcoholatos "C" y "A" tenían mayor

338888



cantidad de fracciones de colas pesadas que el alcoholato "D". La composición del alcoholato "D" indica por lo tanto un sistema de reacción relativamente limpio, con menos reacciones secundarias y con calidad acrecentada del producto. Además, el índice de octano del alcoholato y la composición del producto de alcoholato no se obtuvieron a costa de un trabajo antieconómico.

15.5.67

- 9 -

338888

TABLA I



		<u>C</u>	<u>A</u>	<u>D</u>
	Alcoholato			
	Densidad API	73,5	72,6	68,7
	RVP, kilogramos	4,5	3,7	-
5	<u>Engler, °C</u>			
	Punto de ebullición inicial	35	38	95
	" " " cuando ha destilado 10%	57	70	100
	" " " " " 30%	89	93	103
	" " " " " 50%	<u>100</u>	<u>99</u>	<u>104</u>
10	" " " " " 70%	110	113	105
	" " " " " 90%	163	117	110
	" " " " " 95%	204	157	116
	" " " " " 99%	207	183	-
	" " " al final de la destilación	207	183	171
-15	<u>Indice de octano</u>			
	F-1 sin plomo	91,6	94,0	98,9
	+ 1 cm <sup>3</sup> de tetraetilplomo	99,0	101,1	106,7
	+ 3 cm <sup>3</sup> de tetraetilplomo	102,5	105,6	113,6
20	<u>Composición % en peso</u>			
	Isobutano	0,3	0,1	-
	Butano normal	5,7	7,4	-
	Isopentano	12,4	3,5	0,8
	Pentano normal	0,3	-	-
25	2,3 dimetilbutano	3,5	2,5	0,7
	2 metilpentano	1,2	0,6	0,2
	3 metilpentano	0,5	0,3	vestigios
	3,3 y 2,4 -dimetilpentano	5,9	6,1	0,7
	2,2,3 trimetilbutano	0,1	vestigios	-
30	2 metilhexano	0,3	0,2	-
	2,3 dimetilpentano	13,6	16,4	1,5



	3-metilhexano		0,3	0,1	-
	2,2,4-trimetilpentano		24,0	31,5	55,2
	2,5-dimetilhexano		2,2	2,0	1,4
	2,4-dimetilhexano		3,0	3,1	2,2
5	2,2,3-trimetilpentano		0,3	0,6	0,7
	2,3,4-trimetilpentano		8,0	10,6	20,5
	2,3,3-trimetilpentano		3,8	5,5	10,1
	2,3 -dimetilhexano		2,8	3,3	3,7
	3,4-dimetilhexano		0,3	0,3	vestigios
10	Hidrocarburos C <sub>9</sub>		3,4	0,8	2,3
	C <sub>10</sub> 's "	C <sub>10</sub>	4,8	2,9	-
	C <sub>11</sub> 's "	C <sub>11</sub>	2,8	2,2	-
	C <sub>12</sub> 's "	C <sub>12</sub>	0,4	vestigios	-
	C <sub>13</sub> 's "	C <sub>13</sub>	<u>0,1</u>	<u>-</u>	<u>-</u>
15		Total	100,0	100,0	100,0

Por lo tanto, se obtiene la conclusión de que el alcohilato "D" producido utilizando el procedimiento de este invento es muy superior a los alcohilatos producidos por los modernos procedimientos de la técnica anterior.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 5 de Abril de 1966 bajo el número 540.213, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se

338888



se presentan para que sean objeto esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento de alcoholación que comprende de hacer reaccionar una isoparafina con una olefina en condiciones de alcoholación sustancialmente anhidras y en presencia de un catalizador que comprende una mezcla de fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhidro y menos de aproximadamente 25% en peso de diluyente orgánico, que consiste esencialmente en el producto de reacción de isobutileno y fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhidro y tiene un peso molecular entre 200 y 500, y recuperar subsiguientemente un producto de alcoholación de alto índice de octano.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacer reaccionar la isoparafina y la olefina a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 18° y aproximadamente 93°C, a una presión dentro del margen entre aproximadamente la atmosférica y aproximadamente 40 atmósferas y un tiempo de contacto entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 1200 segundos, y utilizar una relación en volumen de catalizador a hidrocarburo entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 20,0, y una relación molar de isoparafina a olefina entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 20:1.

25 3.- Un procedimiento según la reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por hacer reaccionar la isoparafina y la olefina en presencia de una mezcla de catalizador que no contiene mas de 1% en peso de agua.

30 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque dicho

338888



diluyente orgánico es suministrado a la reacción procedente de un manantial exterior.

5 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque dicha isoparafina es isobutano y porque dicha olefina es una mezcla de hidrocarburos olefínicos  $C_3$  y  $C_4$ .

10 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque dicha isoparafina es isobutano y dicha olefina es una mezcla de hidrocarburos olefínicos  $C_4$ .

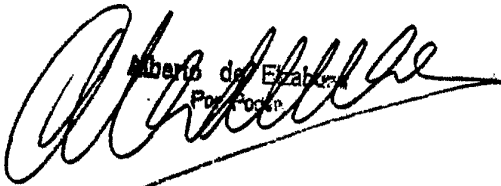
7.- Un procedimiento de alcohilación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid.

P.A. 18 MAY. 1967

  
Alberto de Ezabara  
Procurador

338888