

346945

Case 1186

17 G ENF 1068

Memoria descriptiva



1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL GEL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA ISOMERIZAR HIDROCARBUROS PARA
FINICOS NORMALES" (Clase Internacional C07c C10g)



Esta invención se refiere a un procedimiento para isomerizar hidrocarburos n-parafínicos a hidrocarburos isoparafínicos y aumentar el grado de ramificación de hidrocarburos parafínicos, utilizando lechos de catalizador de varias fases, en una zona de reacción en que se emplea un control independiente de la temperatura en cada zona.

En los últimos años, con los progresos de la industria automovilística, se han hecho necesarios los combustibles de números de octano relativamente altos. La técnica anterior ha proporcionado muchos métodos para la producción de estos combustibles de alto octanaje, incluyendo procedimientos tales como la alcoholación, reformado catalítico, craqueado catalítico, y similares. Otros procedimientos que pueden ser considerados como complementarios de estos procedimientos básicos incluyen la isomerización de hidrocarburos n-parafínicos para producir isoparafinas, que después pueden hacerse reaccionar con hidrocarburos olefínicos para formar combustible para motores de alto número de octano. Se ha utilizado también la isomerización catalítica para aumentar el número de octano de hidrocarburos saturados tales como las parafinas y naftenos, que se encuentran en fracciones seleccionadas de gasolina y nafta. Un ejemplo de este último tipo de operación es un procedimiento en el que son isomerizadas fracciones de pentano y/o hexano, para producir isopentanos y/o hexanos isoméricos, respectivamente, que después pueden ser empleados como materiales de mezcla para combustibles para automovilismo y aviación.

Convencionalmente, la reacción de isomeri



zación requiere la presencia de agentes catalíticos adecuados. Ordinariamente, estos agentes catalíticos pueden constar de halogenuros de metales, tales como el cloruro de aluminio o bromuro de aluminio, que son activados por adición a los mismos del halógeno correspondiente. Se han utilizado también otras composiciones catalíticas, tales como las que contiene metales nobles. Estos catalizadores son muy activos y llevan a cabo altas conversiones por paso de hidrocarburos parafínicos tales como el n-butano, en hidrocarburos olefínicos. Sin embargo, la actividad de estos catalizadores es tan alta que el catalizador acelera las reacciones de descomposición, así -- como las de isomerización, con el resultado de que se reduce el rendimiento final de producto isomerizado. Las reacciones de descomposición son favorecidas también por el hecho de que la reacción global de isomerización es de naturaleza exotérmica. Frecuentemente, la mayor temperatura a través de una zona de reacción dada acelera estas reacciones secundarias no deseables, y, en algunos casos, causa de hecho el craqueado de los materiales de alimentación, transformándolos en productos indeseables de peso molecular inferior. La reacción de craqueado favorece considerablemente la impurificación del catalizador por reacción de los fragmentos craqueados con el agente catalítico, para formar un material lodoso.

Con el fin de evitar las desventajas de los sistemas de tratamiento de la técnica anterior, en los últimos progresos de la técnica se ha utilizado el concepto de las zonas de reacción de lecho múltiple para llevar a cabo una reacción catalítica. Utilizando le



chos múltiples se disminuye generalmente la elevación efectiva de temperatura a través de cualquier lecho dado, y, de este modo, disminuye también la tendencia a que tengan lugar las reacciones secundarias y/o reacciones de craqueado indeseables. No obstante, se ha comprobado que incluso el utilizar el concepto de lecho múltiple no produce suficientes conversiones globales por paso a través de la zona de reacción para satisfacer las necesidades competitivas de la industria hoy en día.

10 Por tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento perfeccionado para isomerizar hidrocarburos n-parafínicos a hidrocarburos isoparafínicos.

15 Es otro objeto de esta invención proporcionar un método de isomerización perfeccionado por medio del cual se aumenta la conversión global por paso de hidrocarburos n-parafínicos en hidrocarburos isoparafínicos.

20 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para isomerizar hidrocarburos parafínicos normales, en una zona de reacción que contiene al menos dos lechos separados de catalizador - isomerización, caracterizado por introducir dicho material de alimentación en un primer lecho de catalizador
25 mantenido en condiciones de isomerización que comprenden una elevada temperatura de entrada, isomerizar una parte de dichas parafinas normales, retirar efluente de dicho primer lecho a una temperatura superior a dicha temperatura de entrada, enfriar dicho efluente hasta una temperatura al menos tan baja como la temperatura de entrada
30



citada, introducir el efluente enfriado en el segundo lecho de catalizador y llevar a cabo en el mismo una isomerización adicional, y recuperar isoparafinas del efluente de dicha zona de reacción.

5 Según una característica preferida de la invención, la temperatura de entrada en el primer lecho de catalizador es mantenida en el intervalo desde 93° hasta 260°C.

10 Otra característica de esta invención consiste en que la temperatura media de isomerización a través del primer lecho es sustancialmente superior a la temperatura media de isomerización a través del siguiente lecho.

15 Otra realización de esta invención se refiere a la isomerización catalítica de n-butano a isobutano, en la que la temperatura de entrada en el primer lecho es mantenida en un intervalo de desde 93° a 260°C, y preferiblemente desde aproximadamente 163°C hasta aproximadamente 191°C.

20 Como se ha indicado anteriormente en la Memoria, esta invención es aplicable a las reacciones de isomerización en general. La práctica de la invención es particularmente útil cuando estas reacciones se llevan a cabo en una zona de conversión de varias fases conectadas en serie. Tal y como se emplea en la Memoria, se considera que una "reacción de lecho múltiple" o una "zona de conversión de varias fases conectadas en serie" comprende un aparato en el que dos o más lechos de catalizador están contenidos en un único recipiente de reacción, y comprende un sistema de recipiente de reacción múltiple que

25

30



contiene dos o más recipientes independientes de reacción que están conectados en serie, y que comprende una combinación de estos dos conceptos.

Así pues, la presente invención se basa en el concepto general de enfriar el efluente entre los lechos o entre las fases de un sistema de reacción de isomerización, antes de la introducción de dicho efluente en el lecho o fase siguiente, de forma tal que el efluente que entra en el lecho o fase siguiente está a una temperatura al menos tan baja como la temperatura de entrada en el lecho o fase precedente. Preferiblemente, la temperatura de entrada en el lecho subsiguiente tiene un valor tal que la temperatura de conversión a través del lecho o fase de catalizador siguiente es sustancialmente inferior a la temperatura a través del lecho o fase de catalizador precedente. Asimismo, tal como se emplea en la Memoria, se considera que la expresión "temperatura media" significa una temperatura media calculada a partir del perfil de temperaturas a través del lecho o fase en cuestión. El modo más simple de determinar la temperatura media a través de un lecho o fase es tomar la media aritmética de la temperatura de entrada y de salida del lecho o fase en cuestión. No obstante, se considera que la presente invención incluye cualquier método de determinar la temperatura media, tal como el de integrar el perfil de temperaturas a través del lecho.

El método de la presente invención para la isomerización de hidrocarburos n-parafínicos a hidrocarburos isoparafínicos se efectúa preferiblemente en --



una atmósfera de hidrógeno. Aunque anteriormente se ha tratado el empleo de hidrógeno como eliminador de la reacción de craqueado en los procedimientos de este tipo general, el control cuidadoso de la presión o presión parcial de hidrógeno es también una característica preferida de la presente invención. La relación molar de hidrógeno a hidrocarburo en cualquier zona dada de reacción ha de encontrarse preferiblemente en un intervalo de desde aproximadamente 0,25 a 1 hasta aproximadamente 10 a 1. Se ha comprobado que cuando se utilizan proporciones menores de hidrógeno, el catalizador se desactiva rápidamente y se hacen predominantes las reacciones de craqueado. Se comprobó también que el empleo de cantidades excesivas de hidrógeno, superiores al límite específico, es perjudicial porque se disminuye o inhibe la velocidad de la reacción de isomerización, y en algunos casos puede detenerse totalmente por la presencia de proporciones de hidrógeno. El hidrógeno puede ser suministrado a partir de cualquier fuente conveniente, y generalmente es reciclado en el procedimiento, de modo que las pérdidas de hidrógeno son, para todos los fines prácticos, despreciables, excepto el hidrógeno consumido en la reacción. El hidrógeno puede ser puro, por ej. hidrógeno de 100% en volumen, o puede estar diluido con varios materiales inertes tales como el nitrógeno, metano, etano o propano, hasta por ej. 90% en volumen de hidrógeno.

Las condiciones de trabajo que han de emplearse en la zona de isomerización dependen, naturalmente, de los compuestos particulares que son isomerizados. Para la isomerización de n-butano a isobutano, por ejem-



5 plo, se prefiere generalmente una temperatura en el intervalo de 149°C a 204°C. Para la isomerización de n-hexano a isohexano puede utilizarse una temperatura en el intervalo de 149°C a 204°C, aunque pueden utilizarse tem-
peraturas más altas, por ej. de 343°C a 399°C, según el sistema de catalizador empleado. Las velocidades espacia-
les horarias de líquido (definidas como el volumen de re-
accionantes de hidrocarburos por unidad de tiempo y por
10 unidad de volumen de catalizador) se mantendrán en el intervalo general de desde 0,2 hasta aproximadamente 15, y preferiblemente desde 1,0 hasta aproximadamente 6. Deseablemente, la presión se encontrará en el intervalo desde la presión atmosférica hasta presiones superiores a la atmosférica, tales como aproximadamente 3,4 atmósferas
15 manométricas hasta aproximadamente 102 atmósferas manométricas. Las demás condiciones de trabajo son muy conocidas para los expertos en la técnica.

Como se ha expuesto anteriormente en la Memoria, el procedimiento de la presente invención es -
20 particularmente apto para el tipo de tratamiento de lecho fijo. Típicamente, en este procedimiento el material que ha de ser isomerizado se hace pasar, bien en circulación ascendente o descendente, sobre un catalizador de isomerización adecuado, juntamente con el hidrógeno. Los
25 productos de reacción son separados del hidrógeno después que puede ser reciclado, y el componente de hidrocarburo es generalmente sometido a fraccionamiento y separación del producto de reacción deseado. Frecuentemente, el material de partida que no ha reaccionado es reciclado a
30 la zona de la reacción de isomerización, de modo que el



rendimiento global del producto deseado puede obtenerse en un alto valor.

El método de enfriar la corriente de efluente procedente de un lecho de catalizador o de una fase de catalizador dados, puede efectuarse por cualquiera de los medios conocidos por los expertos en la técnica, si se comprenden los conceptos de la presente invención. Por ejemplo, la corriente de efluente puede ser descargada y enfriada por un medio de enfriamiento, tal como otro aceite de hidrocarburos, o por generación de vapor de agua, o por cambio de calor con un material de alimentación entrante, o empleando gas de hidrógeno enfriado como medio de enfriamiento rápido por contacto directo. En la práctica de la presente invención, la corriente de efluente es enfriada preferiblemente por cambio indirecto de calor con al menos una parte del material de alimentación entrante. Preferiblemente, el grado de enfriamiento es ajustado de modo que la temperatura media de isomerización a través del lecho o fase de catalizador siguiente sea sustancialmente inferior a la temperatura media a través del primer lecho o fase. Lo más preferible es que el grado de enfriamiento sea controlado de modo que la temperatura media del lecho siguiente sea desde 5,5^o a 27,8^oC inferior a la temperatura media en el lecho precedente. No obstante, el valor exacto de las diferencias de temperatura entre dos fases o lechos cualesquiera depende del estado del catalizador en las zonas de aguas arriba, y/o de la velocidad de descomposición del producto deseado efectuada por las reacciones de craqueado, si existe dicha descomposición.



El catalizador empleado en la práctica de la presente invención puede ser cualquier catalizador - adecuado para isomerizar materiales de alimentación de los tipos especificados en la Memoria. Típicamente, el catalizador puede estar compuesto de un metal noble del grupo del platino, por ejemplo platino, paladio o rodio, distribuido sobre un vehículo o soporte inerte. El catalizador se encuentra usualmente en forma de gránulos irregulares preparados por extrusión u otros métodos. El contenido de metal noble es usualmente desde 0,1 a 5% en peso, y preferiblemente desde 0,2 a 1% en peso. El soporte utilizado frecuentemente es alúmina catalítica, y al material de soporte pueden añadirse cantidades sustanciales de halógeno, que actúa como activador. Generalmente, el halógeno utilizado con este objeto es cloro, en una proporción de desde 2 a 8% en peso. Naturalmente, pueden emplearse otros materiales de soporte, e incluyen la sílice-alúmina, sílice-magnesia y la bauxita. También se ha comprobado que son efectivos otros halógenos, como por ejemplo de 2 a 5% en peso de flúor.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más el procedimiento de la presente invención, pero no con el objeto de limitar la invención a ninguno de los reaccionantes o condiciones de trabajo expuestas en los mismos.

EJEMPLO I

En este ejemplo se ilustra la isomerización de n-butano a isobutano, utilizando un catalizador



de platino-cloruro de aluminio-alúmina conocido por los expertos en la técnica, y que se hace trabajar según las prácticas usuales de la técnica anterior. Se utilizan dos dispositivos de reacción de un único lecho, sin enfriamiento del efluente entre los dos dispositivos de reacción. La temperatura de entrada al dispositivo de reacción N^o 1 era de 177^oC, y el efluente que sale del dispositivo de reacción N^o 1 estaba a una temperatura de 199^oC. El efluente procedente del dispositivo de reacción N^o 1 fue introducido en el dispositivo de reacción N^o 2 a una temperatura de 199^oC, y el efluente procedente del dispositivo de reacción N^o 2 fue descargado a una temperatura de 204^oC. Por análisis del producto se comprobó que la relación molar de isobutano a n-butano era de 57.

EJEMPLO II

En este ejemplo se ilustra la isomerización de n-butano a isobutano, y la misma secuencia de tratamiento que la puesta en práctica en el Ejemplo I, pero con el empleo de un enfriamiento entre fases o etapas, - por ejemplo por cambio de calor con el material de alimentación entre las dos zonas de reacción. En este caso, el n-butano fue introducido en el dispositivo de reacción N^o 1 a una temperatura de entrada de 193^oC. El efluente procedente del dispositivo de reacción N^o 1 fue descargado a una temperatura de 219^oC. Este efluente fue enfriado a una temperatura de 177^oC, e introducido en el dispositivo de reacción N^o 2 a 177^oC. El efluente procedente del dispositivo de reacción N^o 2 fue descargado a una tem



peratura de 181°C. Sorprendentemente, se comprobó que la relación molar de isobutano a n-butano en el producto era de 60, demostrando así los beneficiosos resultados, no sólo de enfriar el efluente entre las dos zonas de reacción, sino también lo deseable de hacer trabajar el dispositivo de reacción Nº 2 a una temperatura media inferior a la temperatura del dispositivo de reacción Nº 1.

En general, la presente invención es aplicable a materiales de alimentación que incluyen los hidrocarburos alifáticos en el intervalo de C₄ a C₇. El material de alimentación incluye una fracción relativamente pura de n-butano, n-pentano, n-hexano o n-heptano, o puede ser una fracción de hidrocarburos seleccionada recuperada a partir de una corriente típica de refinería que contiene cantidades sustanciales de uno de estos hidrocarburos n-parafínicos, pero puede contener cantidades muy pequeñas de otros hidrocarburos de similar punto de ebullición. Naturalmente, el material de alimentación puede ser también una mezcla de estos hidrocarburos n-parafínicos, o de las fracciones que tienen una proporción sustancial del hidrocarburo n-parafínico.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 10 de Noviembre de 1966, bajo el número 593.295, 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 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para isomerizar hidrocarburos parafínicos normales en una zona de reacción que contiene al menos dos lechos separados de catalizador de isomerización, caracterizado por introducir dicho material de alimentación en un primer lecho catalítico mantenido en condiciones de isomerización que incluyen una
10 elevada temperatura de entrada, isomerizar una parte de dichas parafinas normales, descargar efluente de dicho primer lecho a una temperatura superior a dicha temperatura de entrada, enfriar dicho efluente hasta una temperatura al menos tan baja como dicha temperatura de entrada,
15 introducir el efluente enfriado en el segundo lecho de catalizador y llevar a cabo en el mismo una isomerización adicional, y recuperar isoparafinas a partir del efluente de dicha zona de reacción.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque la temperatura de entrada en el primer lecho de la zona de reacción es mantenida



nida en un valor en el intervalo de desde 93 a 260°C.

3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque el material de alimentación comprende un hidrocarburo -
5 parafínico normal seleccionado del grupo que consta de n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, y sus mezclas.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque la temperatura media de isomerización a través del pri-
10 mer lecho es sustancialmente más alta que la temperatura media de isomerización a través del segundo lecho.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además porque la temperatura media a través del segundo lecho es mantenida en un valor des-
15 de aproximadamente 5,5 hasta aproximadamente 27,8°C inferior a la temperatura media a través del primer lecho.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el material de alimentación de parafinas normales com-
20 prende n-butano, y la temperatura de entrada al primer lecho es mantenida en el intervalo de desde aproximadamente 163 a 191°C.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque
25 el material de alimentación es hexano normal, y la isomerización es efectuada a una temperatura en el intervalo de desde 149 hasta 204°C.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque
30 la isomerización es efectuada en presencia de hidrógeno,



en una proporción en el intervalo de desde 0,25 a 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo.

5 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque la isomerización es efectuada a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 3,4 hasta aproximadamente 102 atmósferas manométricas.

10 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado además porque el material de alimentación es introducido en el primer lecho a una velocidad espacial horaria de líquido en el intervalo de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 6.

15 11.- Un procedimiento para isomerizar hidrocarburos parafínicos normales.

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

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

Madrid,

10 ENE 1968
Alberto de Elza
P. P. P.