

P.- 45.385

U.S. 693.849

382089

SECCION TECNICA
CLASIFICACION G.
CLASE C.10
SUBCLAS G

Memoria descriptiva



1970

382089

19 AGO. 1970

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY,

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de
América.

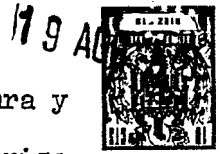
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE UN HIDROCAR-
BURO ISOMERIZABLE" (Clase Internacional C10g)

Esta invención se refiere a la isomerización de hidrocarburos relativamente no ramificados a formas más altamente ramificadas. Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de isomerización catalítica, por medio del cual el catalizador es utilizado de modo más eficiente.

Se ha propuesto isomerizar hidrocarburos, tales como butano normal, pentano normal, etc, en presencia de catalizadores tales como los que comprenden alúmina y un componente de hidrogenación metalífero. Estos catalizadores pueden activarse con tratamiento con materiales tales como cloruro de azufre, un cloruro de carbono, o similares.

Convencionalmente, el catalizador de isomerización se ha dispuesto en un dispositivo de reacción de un sólo lecho, a través del cual se hace pasar el hidrocarburo que ha de isomerizarse. Las consideraciones de equilibrio del procedimiento de isomerización indican que la isomerización de parafinas normales de bajo peso molecular, tales como el butano normal, se favorece a temperaturas relativamente inferiores. Sin embargo, la isomerización de materiales tales como el butano normal es altamente exotérmica, y tiene lugar una elevación indeseable de temperatura en el único lecho de catalizador, por ejemplo desde aproximadamente 28°C a aproximadamente 56°C.

En un dispositivo de reacción de un único lecho, la temperatura es más elevada cerca de la parte final del lecho de catalizador, en la que la parafina normal no convertida se llega a diluir con el producto



isoparafínico. La combinación de la alta temperatura y la dilución del producto hace más difícil la isomerización de la parafina normal que no ha reaccionado.

5 Además, el craqueado hidrogenante del producto isomerizado aumenta a temperaturas superiores, disminuyendo así el rendimiento final del isómero. Se ha propuesto utilizar una operación isotérmica, con la que el calor isotérmico de reacción es extraído por medios de enfriamiento o refrigeración del dispositivo de reacción. No obstante, los sistemas isotérmicos requieren
10 un diseño complejo y costoso del dispositivo de reacción, para prever los medios de cambio de calor necesarios para la extracción del calor exotérmico de reacción.

Se ha comprobado ahora que puede conseguirse una mayor conversión, y pueden disminuirse los efectos perjudiciales de la elevación de temperatura a través del lecho de catalizador, causada por el calor exotérmico de reacción, por medio del procedimiento de la presente invención, por medio del cual se ponen en contacto
15 hidrocarburos isomerizables, en una pluralidad de zonas de reacción sustancialmente adiabáticas, y en el que la reacción en la primera zona de reacción es efectuada durante un período de tiempo más corto que los tiempos de reacción en las zonas subsiguientes de reacción, y la
20 temperatura del efluente de reacción de cada zona de reacción es reducida antes de su entrada en una zona subsiguiente de reacción.

Sorprendentemente, se ha comprobado que
30 (1) empleando dos o más zonas de isomerización, cada una de las cuales contiene una parte del catalizador

total de isomerización, en lugar de una sólo zona de reacción, y (2) reduciendo la temperatura del efluente de reacción antes de ser introducido en el dispositivo de reacción siguiente, es posible controlar más estrechamente la temperatura media de las zonas adiabáticas de reacción, reducir la probabilidad de craqueado hidrogenante del producto isomérico, y aumentar el rendimiento final del producto hidrocarbonado isomérico. Además, la utilización de un tiempo de reacción más corto en la primera zona adiabática de reacción impide que el calor exotérmico de reacción haga que la temperatura de esa zona aumente hasta un nivel indeseablemente alto, más allá del punto en el que se favorece la formación del producto isomérico.

Según una realización de la presente invención, el grado de enfriamiento de las corrientes efluentes entre zonas de reacción se regula de modo que las temperaturas de salida de los dispositivos de reacción son sustancialmente iguales.

Según otra realización de la invención, el grado de enfriamiento de las corrientes efluentes entre zonas de reacción es controlado de modo que se obtienen temperaturas descendentes de salida de los dispositivos de reacción. Se prefiere especialmente emplear este aspecto de la invención de temperaturas de salida descendentes. Es menos probable que tengan lugar reacciones de craqueado hidrogenante, mientras que la conversión del hidrocarburo isomerizable en el producto isomerizado continúa a una velocidad razonable. Como la concentración del hidrocarburo isomerizable es la mayor en la primera



1940



zona de reacción, la conversión continúa a una velocidad
razonable, y usualmente no tienen lugar reacciones de
craqueado hidrogenante. En las zonas subsiguientes de
reacción, en las que el hidrocarburo isomerizable se di-
5 luye con el producto isomerizado, es muy deseable llevar
a cabo la conversión del hidrocarburo isomerizable a tem-
peraturas inferiores, que favorecen la isomerización del
hidrocarburo isomerizable, al mismo tiempo que se minimi-
za el craqueado hidrogenante del producto isomerizado.

10 La naturaleza y los objetos de la invención
se comprenderán más fácilmente haciendo referencia al
dibujo anexo.

Haciendo referencia al dibujo, un material
de alimentación que contiene hidrocarburos isomerizables
15 se introduce, por medio de la conducción 11, en la con-
ducción 12, en la que se mezcla con una corriente gaseo-
sa que contiene hidrógeno, introducida a través de la
conducción 13.

Los hidrocarburos isomerizables que pueden
20 ser isomerizados según el procedimiento de la presente
invención incluyen las parafinas de cadena recta y lige-
ramente ramificadas, tales como n-butano, n-pentano,
n-hexano y similares. Asimismo, pueden isomerizarse por
el procedimiento de la presente invención cicloparafinas,
25 tales como el ciclohexano y sus derivados sustituidos
por alcohol, así como los derivados sustituidos por
alcohol del ciclopentano. Estos materiales pueden pro-
ceder de fuentes naturales, y pueden obtenerse de la
destilación fraccionada de fracciones de gasolina y naf-
30 ta obtenidas a partir de crudos o de un reformado, por

19 AGO.



ejemplo, Sin embargo, el procedimiento de la presente invención es especialmente ventajoso para la isomerización de parafinas normales de bajo peso molecular, tales como el butano normal, que tiene un alto calor exotérmico de reacción y provocan una alta elevación de temperatura en los lechos de catalizador adiabáticos.

Se utiliza una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de entre aproximadamente 0'01 y aproximadamente 10 a 1, y preferiblemente de entre aproximadamente 0'05 y aproximadamente 4 a 1. La proporción molar deseada de hidrógeno a hidrocarburo es mantenida ventajosamente reciclando gases que contienen hidrógeno que se separan de la corriente de producto isomerizado. La mezcla de hidrógeno-hidrocarburo isomerizable se introduce en el calentador 14 a través de la conducción 12, en la que la temperatura de la corriente es aumentada adecuadamente a entre aproximadamente 38°C y aproximadamente 260°C, y preferiblemente entre aproximadamente 121°C y aproximadamente 232°C.

La mezcla calentada se hace pasar, por medio de la conducción 15, a las zonas de reacción adiabática, en las que la presión se mantiene en el intervalo de entre aproximadamente la presión atmosférica y aproximadamente 140 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, y preferiblemente entre aproximadamente 21 y aproximadamente 70 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos. Se emplea una velocidad espacial horaria de líquido de entre aproximadamente 0'05 y aproximadamente 10, y preferiblemente entre aproximadamente 0'5 y aproximadamente 4.

382089

U 9 AB



El dispositivo de reacción 16 está provisto de catalizador de isomerización, tal como un catalizador activado que puede comprender un soporte poroso. Se obtienen resultados excelentes, por ejemplo, con alúminas porosas preparadas calcinando un trihidrato de beta-alúmina, tal como la bayerita, o mezclas de la misma, con otros hidratos de alúmina. Pueden emplearse alúminas preparadas calcinando otras alúminas hidratadas, tales como la alúmina amorfa formada por hidrólisis de metóxido de aluminio, o hidratos de alúmina cristalizados, tales como el trihidrato de alúmina alfa, o gibbsita, o materiales naturales que los contienen, tales como la bauxita, trihidrato de alúmina beta "nueva", ó nordstrandita, y monohidrato de alfa- y beta-alúmina, tales como la bohemita y la diaspora, o varias combinaciones de cualquiera de éstos. Además, pueden utilizarse las alúminas descritas en las Patentes de los EE.UU. Nos. 3.151.939, 3.151.940 y 3.188.174, de William L. Kehl y Meredith M. Stewart, alúminas que se preparan calcinando un hidrato de alúmina que contiene de 1'2 a 2'6 moles de agua de hidratación por mol de alúmina. Las bases de alúmina pueden ser esencialmente alúmina pura, que es lo preferido, o pueden contener pequeñas cantidades, de hasta aproximadamente el 45 por ciento, de otros óxidos refractarios, tales como sílice, óxido de berilio, óxido de titanio, óxido de circonio, u óxido de boro. Estas alúminas se caracterizan generalmente por una elevada área superficial, comprendida corrientemente entre aproximadamente 200 y aproximadamente 500 m²/g., o incluso más.

Pueden obtenerse resultados especialmente

179 AGO



ventajosos empleando alúminas que tienen un área superficial superior a aproximadamente 250 m²/g., y más particularmente superior a aproximadamente 300 m²/g., aunque pueden emplearse alúminas de inferior área superficial.

5

Las bases del catalizador a partir de las cuales se preparan los catalizadores activados pueden combinarse con una pequeña proporción de al menos un componente metálico o metalífero que tiene actividad de hidrogenación, y que está seleccionado de la columna izquierda del Grupo VI, o del Grupo VIII del Sistema Periódico de Mendelyev. Son ejemplos de materiales adecuados el platino, rodio, paladio, níquel y wolframio. Pueden obtenerse resultados especialmente buenos con el platino y el paladio. En general, el componente hidrogenante estará presente en cantidades en el intervalo de desde aproximadamente 0'01 a aproximadamente 5'0 por ciento en peso del catalizador, y preferiblemente desde aproximadamente 0'1 a aproximadamente 2'5 por ciento, particularmente en el caso de componentes de metales nobles. Como ejemplo, pueden obtenerse resultados excelentes con 0'2 y 0'7 por ciento de platino ó 1 por ciento de paladio sobre alúmina.

10

15

20

25

30

El componente hidrogenante puede combinarse con la alúmina de cualquier modo conveniente. Así, el componente hidrogenante puede ser depositado sobre un soporte de alúmina precalcificada en forma de una sal soluble en agua, después de lo cual la base humectada puede calcinarse. Son ejemplos de estas disoluciones las que contienen ácido clorplatínico u otros ácidos de halógeno y platino, o disoluciones acuosas de nitrato de

14-8-70

382089

19 A



níquel y de wolframio en la proporción deseada de uno con respecto a otro. Alternativamente, el componente de hidrogenación puede añadirse en forma de una sal al hidrato de alúmina, y después ser precipitado con una sustancia tal como el sulfuro de hidrógeno, y calcinación, o bien calcinación sólo. Además, puede usarse un sol acuoso de sulfuro de metal, por ejemplo un sol de sulfuro de platino, para impregnar un hidrato de alúmina, y mezclado con una disolución de alúmina antes del secado y calcinación.

La actividad de estos catalizadores puede aumentarse más por tratamiento con cloruro de hidrógeno y después un cloruro de azufre, de manera tal como la descrita en la patente de los EE.UU. N° 3.222.689, de Giannetti y otros, cuya exposición se incorpora en la presente Memoria como referencia. Así pues, el catalizador compuesto puede tratarse con cloruro de hidrógeno y después tratarse con un cloruro de azufre, tal como cloruro de tionilo ó monocloruro de azufre. Otro método adecuado para activar estos catalizadores se expone en la patente de los EE.UU. N° 3.441.514, cuya exposición o descripción se incorpora también como referencia. Según el método de activación de esa patente, estos catalizadores compuestos pueden activarse por tratamiento con un cloruro de azufre y un gas que contiene oxígeno, a una temperatura crítica de entre aproximadamente 399°C y aproximadamente 593°C, para obtener un alto grado de activación. Otros métodos para preparar catalizadores adecuados para su empleo en el procedimiento de isomerización de la presente invención se exponen en la patente de los EE.UU. N° 3.419.503 y en la solicitud de patente de los EE.UU. de N° de Serie



Independientemente del método de combinar
o preparar la base inicial del catalizador, los componen-
tes hidrogenantes de metal noble son convertidos ventajoso-
5 samente en una forma reducida antes del pretratamiento
con cloruro de hidrógeno o del tratamiento de activación
con un cloruro de azufre. En el caso de metales de base
tales como el níquel y el wolframio, el componente de
hidrogenación puede permanecer en forma de un sulfuro u
10 óxido antes de cualquier activación posterior, tal como
un pretratamiento con cloruro de hidrógeno y un tratamien-
to de activación con un cloruro de azufre.

También es importante que el componente de
hidrogenación sea combinado con la base de alúmina antes
15 del pretratamiento con cloruro de hidrógeno o el trata-
miento de activación con cloruro de azufre, ya que la
deposición después de esto causará normalmente una reduc-
ción del contenido de cloro de la base tratada con cloru-
ro de azufre. Esto es indeseable, ya que la actividad del
20 catalizador parece estar generalmente relacionada con el
aumento en contenido de cloro atribuible al tratamiento
de activación con cloruro de azufre.

La base del catalizador puede contener un
halógeno distinto al incorporado por un tratamiento con
25 cloruro de azufre. Por ejemplo, puede haber algún conte-
nido de halógeno procedente del empleo de un halogenuro
de aluminio como material de partida para formar la base
de alúmina, o, alternativamente, puede quedar algo de
halógeno en el catalizador a causa del empleo de un áci-
30 do de halógeno-metal noble.

19 AGO



Haciendo de nuevo referencia al dibujo, el dispositivo 16 de reacción puede estar, adecuadamente, - provisto de un catalizador de isomerización, en cantidad de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 a 60 por ciento del total de existencias de catalizador del sistema. No obstante, se prefiere utilizar no más de una porción pequeña, es decir de entre aproximadamente 12 y aproximadamente 35 por ciento en peso del catalizador en el primer dispositivo de reacción 16. Algunas impurezas, tales como compuestos oxigenados, que están presentes en los materiales de alimentación de la isomerización, causan la desactivación del catalizador de isomerización en la dirección de circulación del material de alimentación a través de la zona de reacción. Así, la primera zona de reacción 16 puede utilizarse como un dispositivo de protección catalítica para la protección de los lechos siguientes de catalizador. Cuando el primer dispositivo de reacción se desactiva, el catalizador del mismo puede ser, o bien regenerado o sustituido, mientras que los lechos de catalizador restantes continúan en funcionamiento. Por consiguiente, si sólo se dispone una proporción pequeña del catalizador total en el primer dispositivo de reacción, la parte principal del catalizador puede emplearse continuamente sin interrumpir sustancialmente el sistema, sustituyéndose sólo la menor porción. Si se emplea un sistema de dos dispositivos de reacción, se prefiere utilizar entre aproximadamente 12 y aproximadamente 40 por ciento del catalizador total en el primer dispositivo de reacción.

30 El efluente de reacción procedente del dis



positivo 16 de reacción se descarga del mismo por medio de la conducción 17, y se hace pasar a través del refrigerante 18, en el que la temperatura es reducida en el grado necesario para controlar el nivel medio de temperatura en el dispositivo de reacción. Por ejemplo, la temperatura puede reducirse entre aproximadamente 5'5°C y aproximadamente 16'7°C. El refrigerante 18 puede ser cualquier tipo de medio de cambio de calor, tal como cambiadores de calor enfriados por aire, cambiadores de calor del tipo de refrigerante líquido, por ejemplo cambiadores del tipo tubular, etc.

La corriente de efluente enfriada se hace pasar, por medio de la conducción 19, al dispositivo 20 de reacción, que adecuadamente puede estar provisto de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 a 60 por ciento, y preferiblemente entre aproximadamente 12 y aproximadamente 35 por ciento, del contenido total de catalizador del sistema. En el caso de que se desee emplear un sistema de dispositivo de reacción en dos fases, el dispositivo de reacción 20 constituiría la zona final de reacción, y contendría, adecuadamente, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 95 por ciento, y preferiblemente entre aproximadamente 60 y aproximadamente 88 por ciento, del catalizador total.

La temperatura de salida del dispositivo de reacción 20 se controla por medio de un enfriamiento entre etapas o fases hasta una temperatura de entre aproximadamente 14°C por encima y aproximadamente 28°C por debajo de la temperatura de salida del dispositivo de reacción 16. Preferiblemente, la temperatura de salida del



19

dispositivo de reacción 20 es de entre aproximadamente
 5'5°C y aproximadamente 16'7°C por debajo de la tempera-
 tura de salida del dispositivo 16 de reacción. Como se
 ha discutido anteriormente, las temperaturas de salida
 5 de los dispositivos de reacción pueden ser reguladas para
 que sean aproximadamente iguales, pero es preferible dis-
 poner temperaturas descendentes de salida de los disposi-
 tivos de reacción, para favorecer la producción del pro-
 ducto isomérico, e inhibir el craqueado hidrogenante del
 10 hidrocarburo isomerizado, que está presente en concentra-
 ciones crecientes en el segundo dispositivo de reacción
 y en los subsiguientes.

El efluente procedente del dispositivo 20
 de reacción es descargado del mismo por medio de la con-
 15 ducción 21, y se hace pasar a través del refrigerante
 22, en el que la temperatura de la corriente efluente
 es reducida en la cantidad deseada. A continuación, el
 efluente enfriado se hace pasar, por medio de la conduc-
 ción 23, al dispositivo 24 de reacción, que contiene en-
 20 tre aproximadamente 25 y aproximadamente 90 por ciento,
 y preferiblemente entre aproximadamente 35 y aproximada-
 mente 76 por ciento del catalizador total del sistema de
 reacción de lecho múltiple.

La temperatura de salida del dispositivo
 25 de reacción 24 es, adecuadamente, de entre aproximadamen-
 te 14°C por encima y aproximadamente 28°C por debajo de
 la temperatura de salida del dispositivo de reacción 16.
 Preferiblemente, la temperatura de salida del dispositi-
 vo de reacción 24 es de entre aproximadamente 5'5°C y
 30 aproximadamente 16'7°C por debajo de la temperatura de

salida del dispositivo 16 de reacción.

19 A



5 El efluente procedente del dispositivo final de reacción 24 se hace pasar, por medio de la conducción 25, a un separador 26 a alta presión, del que se extrae una corriente gaseosa que contiene hidrógeno, por medio de la conducción 27, y es reciclada (por medios que no se muestran) a la conducción 11, para su empleo posterior en el procedimiento de isomerización. Del separador 26 se descarga una corriente de producto líquido por medio de una conducción 28, y es conducida a unos medios de separación adecuados (que no se muestran) para la recuperación del producto de hidrocarburo isomerizado y de cualquier hidrocarburo isomerizable no convertido, que puede ser reciclado a las zonas de reacción para su posterior conversión.

10

15

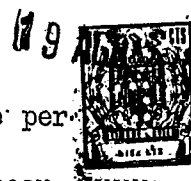
Como se ha indicado anteriormente, el tiempo de permanencia o tiempo de contacto en la primera zona de reacción de esta invención, no ha de ser mayor que el tiempo de permanencia subsiguiente. Así, por ejemplo, en un sistema de dos zonas de reacción, el tiempo de permanencia puede ser igual en la primera y segunda zonas de reacción, aunque se prefiere que el tiempo de permanencia en la segunda zona de reacción sea mayor que el tiempo de permanencia en la primera zona de reacción. Por consiguiente, la relación de tiempos de permanencia en la primera y segunda zonas de reacción puede estar comprendida entre 1:1 y aproximadamente 1:20, y preferiblemente está en el intervalo de desde aproximadamente 1:1.5 hasta aproximadamente 1:7 ó 1:8.

20

25

30

Cuando se emplean tres o más zonas de reac



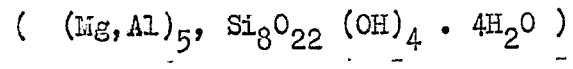
ción en el sistema de esta invención, los tiempos de permanencia en los dispositivos de reacción pueden abarcar una amplia variedad de relaciones entre sí, y permanecer aún dentro del requerimiento básico de que el tiempo de permanencia en la primera zona de reacción no sea mayor que el tiempo de permanencia subsiguiente. Así, en un sistema de tres zonas de reacción podrían ser aceptables tiempos de permanencia relativos tales como, por ejemplo, 1:1:0'5, según las temperaturas de entrada y salida de las tres zonas. En general, sin embargo, se prefiere que el tiempo de permanencia en cada zona de reacción del procedimiento de esta invención no sea mayor que el tiempo de permanencia empleado en la zona de reacción inmediatamente subsiguiente. Según ello, en un sistema de tres zonas de reacción se prefiere emplear tiempos de permanencia relativos en el intervalo de 1:1 a 10:5 a 18. Ventajosamente, los tiempos de permanencia relativos en las tres zonas de reacción están en el intervalo de 1:1 a 3:3 a 6 ó 7.

Aunque no se ha ilustrado en el dibujo, es muy deseable pretratar el material de alimentación de los dispositivos de reacción de isomerización con un adsorbente sólido para la extracción de impurezas. Para este fin es adecuado un tamiz molecular zeolítico de tipo X. La preparación de este tipo de tamiz molecular se describe en la patente de los EE.UU. Nº 2.882.244, y en muchos otros sitios en la bibliografía. Un modo especialmente preferido de pretratamiento con sólido adsorbente se efectúa utilizando una combinación de adsorbentes sólidos, que pueden disponerse en una pluralidad



de zonas separadas de adsorción, de las que al menos una de las zonas comprende un tamiz molecular de tipo 13X.

Este tamiz molecular tiene un diámetro de poro efectivo de 10 a 11 unidades angstrom, y se utiliza preferiblemente en combinación con un adsorbente sólido auxiliar, tal como arcilla, carbón, alúmina, magnesia, sílice, sílice-alúmina y sílice-magnesita. Una combinación preferida es el adsorbente de tamiz molecular zeolítico 13X en combinación con arcilla de atapulgita. Esta última tiene la fórmula



y puede disponerse, adecuadamente, en la zona de adsorción que precede a la zona de adsorción del tamiz molecular. Además, la zona de adsorción que contiene el tamiz molecular de tipo 13X puede contener además una pequeña proporción de tamices moleculares de tipo 4X. Los adsorbentes pueden emplearse adecuadamente en una proporción de entre aproximadamente uno y aproximadamente 10 volúmenes de tamiz molecular por volumen de adsorbente auxiliar.

Esta invención puede comprenderse del mejor modo por referencia a los siguientes ejemplos específicos, que sólo son ilustrativos y no están destinados a ser limitativos en cuanto al objeto de la invención. Todos los tantos por cientos indicados son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

382089

19 AGO


EJEMPLO 1

Un catalizador comercial de reformado de nafta que contenía 0'6 por ciento de platino sobre una base de alúmina, que tiene un contenido de cloruro de 0'6 por ciento y un área superficial de aproximadamente 425 metros cuadrados por gramo, es calcinado a una temperatura de 288°C durante la noche, y a 482°C durante dos horas. El catalizador es reducido en una corriente de hidrógeno a 482°C durante un período de dos horas. El caudal de hidrógeno utilizado es 42'5 decímetros cúbicos normales por hora y por 100 gramos de catalizador. El catalizador reducido es purgado durante un período de seis horas en una corriente de nitrógeno prepurificado.

La temperatura del catalizador es elevada después hasta 566°C en nitrógeno y se hacen pasar sobre el catalizador 0'3 moles de cloruro de hidrógeno por 100 gramos de catalizador, durante un período de una hora. La temperatura es reducida después a 293°C con nitrógeno, y se hacen pasar sobre el catalizador 0'09 moles de monocloruro de azufre (Cl_2S_2) por 100 gramos de catalizador, durante un período de dos horas y media.

La temperatura es reducida después a 204°C, y se hacen pasar sobre el catalizador 0'9 moles de cloruro de hidrógeno por 100 gramos de catalizador, durante un período de tres horas. Después, el catalizador es enfriado.

EJEMPLO 2

Ochocientos centímetros cúbicos del catalizador preparado en el Ejemplo 1 se distribuyen entre tres dispositivos de reacción de isomerización, conectados de

382089

la manera mostrada en el dibujo. El primero y segundo dispositivos de reacción están provistos del 25 por ciento en volumen del catalizador, mientras que el tercer dispositivo de reacción dispone del 50 por ciento del catalizador total. Se emplean también cambiadores de calor enfriados por aire, entre los dispositivos de reacción, de la manera ilustrada en el dibujo.

Un material de alimentación que contiene butano normal se hace pasar a través de una torre de adsorción que contiene un lecho de adsorbente, consistente en arcilla de atapulgita y un lecho de tamices moleculares, que son fundamentalmente tamices moleculares del tipo 13X con una pequeña proporción de tamices moleculares del tipo 4X, a una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 0'8. La arcilla comprende el 25 por ciento del adsorbente total usado, mientras que los tamices moleculares comprenden el 75 por ciento restante. Este pretratamiento reduce el contenido de azufre y de agua del material de alimentación a menos de una parte por millón de estas impurezas.

El material de alimentación de butano purificado es precalentado a una temperatura de 147°C, y se hace pasar a través del primer dispositivo de reacción y de los subsiguientes a una velocidad espacial horaria de líquido de 2'0, juntamente con un gas que comprende 95 por ciento de hidrógeno y 5 por ciento de metano. Se emplea una presión parcial de hidrógeno de 5'25 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, una presión parcial de butano de 25'55 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, y una presión total de 31'15 kilogra-

mos por centímetro cuadrado manométricos. Además, se añaden al material de alimentación de butano 200 partes por millón de cloruro.



5 Los refrigeradores entre etapas se regulan de modo que la temperatura de salida de los tres dispositivos de reacción es idéntica para todos. El efluente procedente del primer dispositivo de reacción es descargado a una temperatura de salida del dispositivo de reacción de 166°C. El efluente es enfriado y después introducido en el segundo dispositivo de reacción a una temperatura de entrada de 159°C. Esto da lugar, igualmente, a una temperatura de salida de 166°C en el segundo dispositivo de reacción.

15 El efluente del segundo dispositivo de reacción es enfriado e introducido en el tercer dispositivo de reacción a una temperatura de 162°C. Como anteriormente, se mantiene una temperatura de salida de 166°C para el tercer dispositivo de reacción.

20 El producto de isobutano es separado del efluente del tercer dispositivo de reacción, y se recuperan 62'0 moles por ciento de isobutano. Resulta una producción de gas de aproximadamente 1'4 por ciento en peso, con respecto al material de alimentación total.

EJEMPLO 3

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, salvo en que los refrigeradores entre etapas o fases son regulados de modo que se consiguen temperaturas descendentes de salida de los dispositivos de reacción con respecto al segundo y tercer dispositivos de reacción.

30 Así pues, el material de alimentación precalentado es



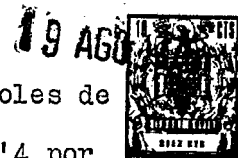
introducido en el primer dispositivo de reacción a una temperatura de 147°C, y el efluente del mismo sale a 166°C. El efluente es enfriado hasta una temperatura de 159°C, y la temperatura de salida del segundo dispositivo de reacción es controlada así a 166°C. El efluente procedente del segundo dispositivo de reacción es enfriado hasta una temperatura de 153°C, y la temperatura de salida resultante del tercer dispositivo de reacción es de 157°C.

La utilización de temperaturas descendentes de salida del segundo y tercer dispositivos de reacción, respectivamente, determina un mayor rendimiento de 62'5 moles por ciento de isobutano. Se obtiene una producción de gas de 1'1 por ciento en peso.

EJEMPLO 4.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, pero los refrigerantes se regulan para producir temperaturas de salida descendentes para los tres dispositivos de reacción. Por consiguiente, el material de alimentación es precalentado hasta una temperatura de 153°C y es introducido en el primer dispositivo de reacción, y la temperatura de salida resultante es de 174°C. El efluente del primer dispositivo de reacción es enfriado a 162°C, y ésto determina una temperatura de salida inferior, de 166°C, para el segundo dispositivo de reacción. El efluente del segundo dispositivo de reacción es enfriado hasta una temperatura de 153°C, y la temperatura de salida resultante es aún más baja, de 157°C.

El empleo de temperaturas de salida descendentes en las tres zonas de reacción de isomerización



determina un rendimiento de 62'7 por ciento en moles de isobutano. Se obtiene una producción de gas de 1'4 por ciento en peso.

EJEMPLO 5

5 Con fines comparativos, se utilizan el aparato y el procedimiento de los ejemplos anteriores, pero no se emplea enfriamiento entre etapas de las corrientes efluentes de los dispositivos de reacción. Así pues, el material de alimentación de butano normal es calentado
10 a una temperatura de 143°C y es introducido en la primera zona de reacción, con lo que se obtiene una temperatura de salida del dispositivo de reacción de 174°C. El efluente se hace pasar a través del segundo y tercer dispositivos de reacción como anteriormente, y se recupera el pro
15 ducto de isobutano en el efluente del tercer dispositivo de reacción. Se obtiene un rendimiento de sólo 60'9 moles por ciento de isobutano, con una producción de gas de 2'4 por ciento en peso, lo que indica una selectividad inferior para isobutano.

EJEMPLO 6

20 Como comparación adicional, el material de alimentación de los ejemplos anteriores es pretratado como anteriormente, y se hace pasar a través de un único lecho de 800 centímetros cúbicos del catalizador del
25 Ejemplo 1, juntamente con hidrógeno, como en los ejemplos anteriores. Se emplean las mismas condiciones de trabajo que en el Ejemplo 5. Así, el material de alimentación es calentado a una temperatura de 143°C y después es introducido en el dispositivo de reacción de un sólo lecho.
30 El efluente sale a una temperatura de 174°C, y el rendi-

35-12-72

79 AG



miento de isobutano y la producción de gas son idénticas a las obtenidas en el Ejemplo 5.

5 Los resultados de los ejemplos precedentes indican que puede obtenerse de 1'1 a 1'8 moles por ciento más de isómero empleando el sistema de lecho múltiple y con refrigeración entre etapas de la presente invención, en comparación con cualquiera de los sistemas de dispositivo de reacción de isomerización, de lecho múltiple o de lecho único no enfriados. Además, puede obtenerse aún más isómero empleando temperaturas de salida descendentes de los dispositivos de reacción. Como se ha ilustrado en el Ejemplo 4, podía obtenerse 0'7 moles por ciento más de isómero empleando temperaturas de salida descendentes, en comparación con el Ejemplo 2, en el que las temperaturas de salida se mantuvieron en valores iguales.

10 En el dibujo y en la descripción escrita se han omitido muchos detalles, en favor de la simplicidad y claridad, como por ejemplo compresores, bombas, 20 válvulas, dispositivos automáticos de control, etc., todos los cuales son muy conocidos en la técnica.

Evidentemente, pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones de la invención tal como se ha expuesto anteriormente, sin apartarse de la misma.

25

30

.14 8-70

382089

19 AGO



REIVINDICACIONES

5

10

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:

15

20

1.- Un procedimiento para la isomerización de un hidrocarburo isomerizable, caracterizado por poner en contacto dicho hidrocarburo con un catalizador de isomerización en una pluralidad de zonas de reacción sustancialmente adiabática, efectuar la reacción en la primera de dichas zonas de reacción durante un período de tiempo relativamente corto comparado con el tiempo de reacción en cada una de las restantes zonas de reacción citadas, y reducir la temperatura del efluente de cada una de dichas zonas antes de la entrada de dicho efluente en una zona subsiguiente de reacción, para controlar la elevación de temperatura a través de dichas zonas de reacción.

25

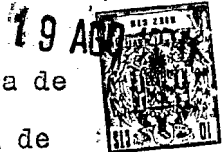
2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo isomerizable está seleccionado del grupo que consta de n-butano, n-pentano, hexanos, metilciclopentano y ciclohexano.

30

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el hidrocarburo isomerizable es butano normal.

14-8-70

33-12-70



4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la temperatura de salida de la primera zona de reacción es superior a la de la zona de reacción subsiguiente.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la temperatura de salida de cada una de las zonas de reacción es mantenida en orden descendente de temperatura en la dirección de flujo.

10 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la temperatura de salida es sustancialmente la misma para cada una de las zonas de reacción.

15 7.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la temperatura de salida de las zonas de reacción subsiguientes a la primera zona de reacción es mantenida en un valor de entre aproximadamente 5'5°C y aproximadamente 16'7°C por debajo de la temperatura de salida de la primera zona de reacción.

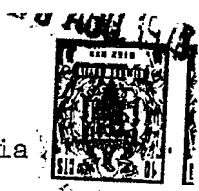
20 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el hidrocarburo isomerizable es sometido a un pretratamiento de adsorción con una combinación de adsorbentes sólidos, antes de ser introducido en la primera zona de reacción.

25 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la primera zona de reacción contiene una cantidad pequeña del catalizador total existente.

10.- Un procedimiento para la isomerización de un hidrocarburo isomerizable.

30
14-8-70

382089



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

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

49 AGO. 1970

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburo

Por Poder.

14-3-70 RMH

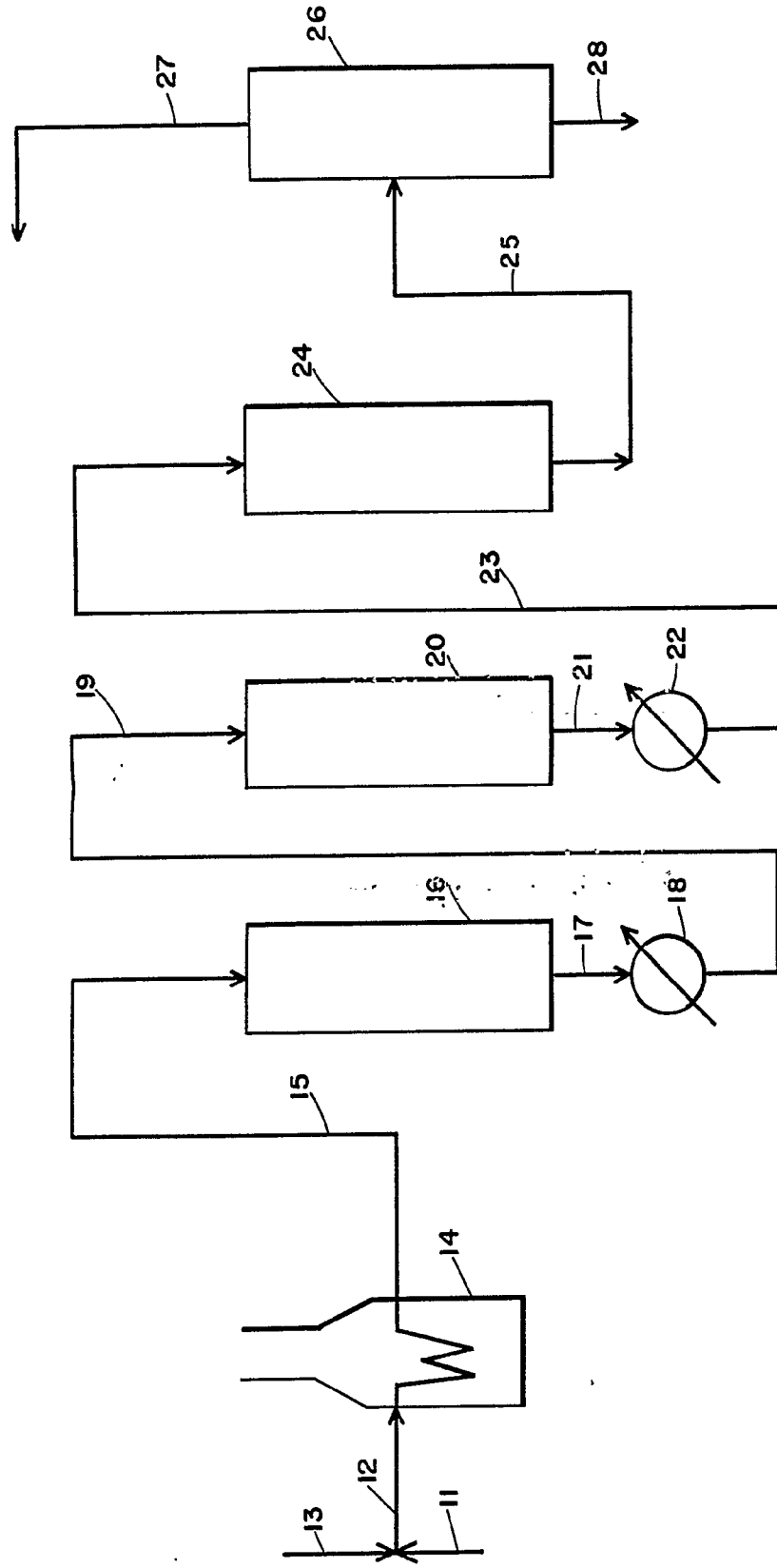
382089



382089

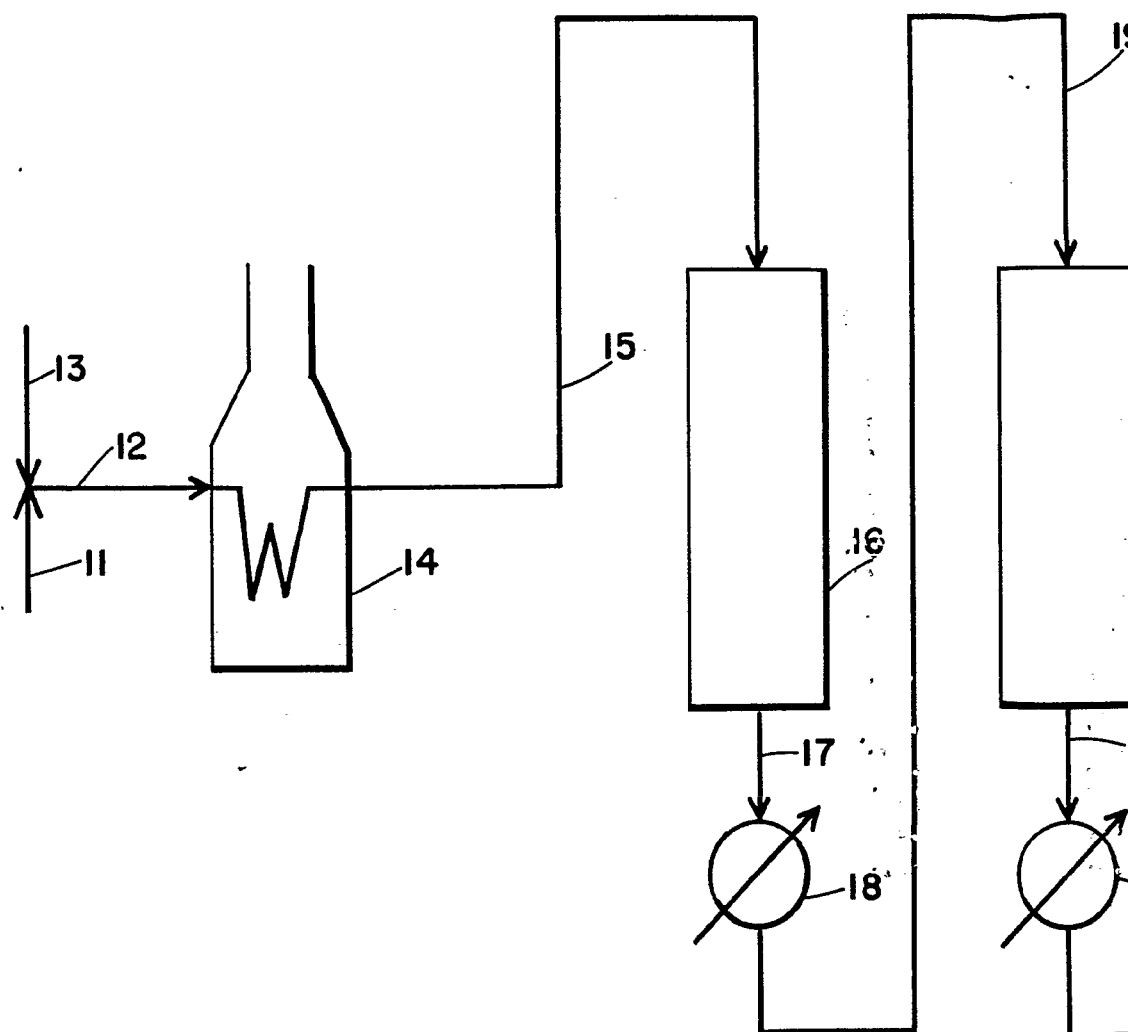
389000

1946



ATOMIC ENERGY RESEARCH
ESTABLISHMENT

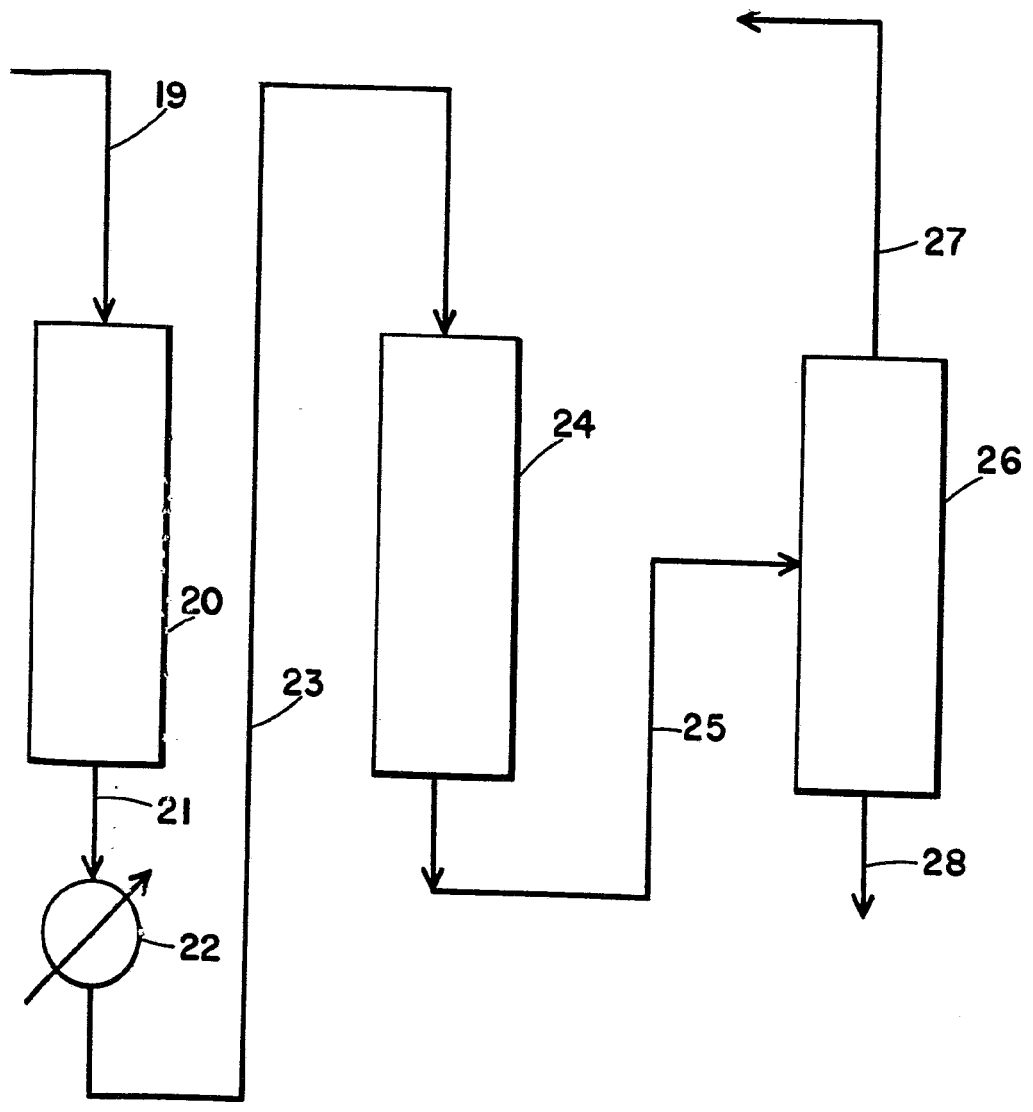
382089



79 APR 1951



382089



Alberta Government
For Patent