



-6

P.- 54.832

Case 1532

416672

416672

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:

C07C, C10G

F.c. 26-5-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois, 60016,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PRODUCTO
DE REACCION DE ALCOHILACION"

(Clase Internacional C07c C10g)

2.7.73

- 1 -

416672

P - 54.832

Case 1532



-6

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para alcoholar un hidrocarburo isoparafínico alcoholable con hidrocarburos olefínicos. Más específicamente, esta invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un producto de reacción de alcoholación a partir de una sustancia reaccionante isoparafínica, una sustancia reaccionante olefínica más ligera y una sustancia reaccionante olefínica más pesada, utilizando catalizadores de alcoholación que actúan como ácidos. Esta invención se refiere adicionalmente al procedimiento para la obtención de un producto de reacción de alcoholación que tiene propiedades superiores como componente de combustibles para motores, en comparación con el producto obtenido por los procedimientos de alcoholación empleados previamente.

La alcoholación de hidrocarburos isoparafínicos, tales como isobutano, isopentano y análogos, con hidrocarburos olefínicos tales como propileno, butilenos, amilenos, y análogos, es bien conocida como un método importante comercialmente para la producción de hidrocarburos del intervalo de ebullición de la gasolina. Los hidrocarburos C_5-C_{10} producidos generalmente por la reacción de alcoholación se conocen con la denominación de "alquilato". El alquilato es particularmente útil como material de mezcla para combustibles para motores debido a sus altas características de in-

416672



-6

dice de octano "Motor" y de índice de octano "Research", de tal modo que puede utilizarse para mejorar las características globales de índice de octano de las gasolinas para cumplir con los requisitos de los modernos motores de automóvil. Tales productos de alto índice de octano son particularmente importantes para la producción de combustibles exentos de plomo para motores de calidas suficiente cuando se desea no emplear compuestos de alcohol-plomo en el combustible para cumplir los requisitos de índice de octano. Un objetivo permanente de la técnica es proporcionar un procedimiento de alcoholilación de isoparafina-olefina que permita obtener un producto que posea mejores características de índices de octano "Motor" y "Research" que las que se pueden alcanzar utilizando procedimientos convencionales.

Las tendencias recientes en los requisitos de los combustibles para motores y las previsiones de requisitos futuros en este campo indican que la producción de combustibles para motores con puntos finales de destilación inferiores a aproximadamente 149°C puede ser deseable y/o necesaria para cumplir las especificaciones proyectadas. Los procedimientos convencionales de alcoholilación de isoparafina-olefina no poseen capacidad para la obtención de un producto de alquilato que tenga un punto final de destilación lo suficientemente bajo para ser útil a fin de proporcionar tales combustibles para motor con punto final bajo. El pro

416672



cedimiento de la presente invención proporciona un método por el cual puede obtenerse un producto de alquilato que tiene un punto final de destilación apreciablemente más bajo que lo que es posible utilizando procedimientos convencionales, aparte del mayor valor del producto del presente procedimiento como resultado de las mejoras en índice de octano.

En general, los procedimientos comerciales de alcohilación de isoparafina-olefina emplean isobutano como la isoparafina y propileno y/o butilenos como la olefina. Los catalizadores empleados incluyen fluoruro de hidrógeno, ácido sulfúrico y otros materiales similares ácidos o que actúan como ácidos. La isoparafina, las olefinas y el catalizador se ponen típicamente en contacto en un reactor de alcohilación, formando una mezcla de reacción. Una vez que se ha completado sustancialmente la reacción de alcohilación, se saca del reactor la mezcla de reacción y se separa en fases de hidrocarburo y de catalizador en una zona de separación, generalmente por decantación en un recipiente decantador, y el catalizador así separado se recircula al reactor para volver a ser utilizado. La fase de hidrocarburo producida se trata ulteriormente, por ejemplo, por fraccionamiento, para recuperar el producto de alquilato y separar las sustancias reaccionantes no consumidas, por ejemplo, isoparafina, para su utilización ulterior.

416672



5 Se ha encontrado preferible conducir los procedi
mientos de alcoholación de isoparafina-olefina en condicio
nes particulares de temperatura y presión, y con concentra
ciones especificadas de sustancias reaccionantes y cataliza
dores a fin de lograr un rendimiento óptimo de producto de
alquilato de alta calidad. Un gran exceso molar de isopara
fina, con relación a olefina, en la mezcla de reacción, ge
neralmente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 30:1,
es una de las condiciones requeridas incluso para obtener
10 un producto adecuado. Se ha encontrado deseable emplear un
exceso de isoparafina tan grande como sea posible, dado que
la calidad del producto de alquilato se mejora de este mo
do. Así, generalmente se recupera una cantidad considerable
de isoparafina y se recircula al reactor después de la se
15 paración de la fase de hidrocarburo del efluente del reac
tor. La gran cantidad de isoparafina que tiene que hacerse
pasar, de acuerdo con lo anterior, sin reaccionar, a través
del reactor de alcoholación y del decantador y que tiene
que ser separada del producto de alquilato, requiere el em
20 pleo de un equipo de fraccionamiento de gran capacidad con
el fin de proporcionar una separación adecuada del producto
de alquilato de la isoparafina que ha de recircularse. Las
limitaciones en la cantidad de isoparafina en exceso emplea
da son fundamentalmente de naturaleza económica. El coste
25 y las dificultades que lleva consigo el proporcionar un gran

416672



caudal de isoparafina y la recirculación de la misma se pueden evitar, en parte, mediante el empleo del procedimiento de esta invención.

Es sabido que se puede producir un alquilato de mayor calidad, en la alcoholación de olefinas de diferente peso molecular, tales como propileno y butilenos, etc., con una isoparafina, cuando una olefina, por ejemplo, propileno, se alcohola por separado con la isoparafina en un conjunto de condiciones de reacción en tanto que, por ejemplo, los butilenos se alcoholan con la isoparafina en un conjunto diferente de condiciones de reacción. Sin embargo, se ha encontrado necesario mantener el mismo elevado exceso molar de isoparafina a olefina tanto en la reacción de alcoholación del propileno como en la reacción de alcoholación de los butilenos con el fin de proporcionar un producto adecuado. La alcoholación por separado de, por ejemplo, olefinas C_3 y C_4 ha resultado, por consiguiente, antieconómica, debido a los costes de proporcionar reactores separados para las olefinas C_3 y C_4 cuando se combinan con los costes y dificultades arriba indicados debidos a la manipulación del gran exceso molar de isoparafina, necesario para la obtención de un producto de alta calidad.

RESUMEN DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para alcoholar una isoparafina con una

416672

-6



olefina más ligera y una olefina más pesada. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la obtención de un producto de reacción de alcoholación excelente a partir de una olefina más ligera, una olefina más pesada y una isoparafina. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de alcoholación de isoparafina-olefina que tiene una exigencia reducida de manipulación de isoparafina, mientras que se mantiene una elevada concentración de isoparafina durante la reacción de alcoholación.

En una realización en sentido amplio, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un producto de reacción de alcoholación a partir de una sustancia reaccionante isoparafínica, una sustancia reaccionante olefínica más ligera y una sustancia reaccionante olefínica más pesada, que comprende las etapas de: (a) poner en contacto dicha sustancia reaccionante isoparafínica y dicha sustancia reaccionante olefínica más ligera con un primer catalizador de alcoholación en una primera zona de alcoholación en unas primeras condiciones de alcoholación; (b) recuperar de dicha primera zona de alcoholación una primera corriente de hidrocarburos que comprende una porción de dicha sustancia reaccionante isoparafínica y una porción de dicho producto de reacción de alcoholación; (c) poner en contacto dicha sustancia reaccionante olefínica más pesada y

416672

-6



al menos una porción de dicha primera corriente de hidrocar-
buros con un segundo catalizador de alcoholación en una se-
gunda zona de alcoholación en unas segundas condiciones de
alcoholación; (d) recuperar de dicha segunda zona de alcohi-
5 lación una segunda corriente de hidrocarburos que comprende
al menos una porción de dicho producto de reacción de alcohi-
lación; y (e) recuperar dicho producto de reacción de alcohi-
lación a partir de dicha segunda corriente de hidrocarburos.

Se ha descubierto ahora un método por el cual una
10 sustancia reaccionante olefínica más ligera y una sustancia
reaccionante olefínica más pesada se pueden alcoholar por se-
parado con una isoparafina en condiciones de alcoholación di-
ferentes preferidas para la alcoholación por separado de las
dos olefinas, proporcionando un producto de reacción excelen-
15 te a partir de ambas olefinas. Simultáneamente, se puede re-
ducir la cantidad de isoparafina en exceso requerida para las
condiciones de alcoholación óptimas. Haciendo pasar la carga
total de sustancia reaccionante isoparafínica a un primer
reactor de alcoholación con la sustancia reaccionante olefí-
20 nica más ligera, cargando el efluente hidrocarburado del pri-
mer reactor y la sustancia reaccionante olefínica más pesada
a un segundo reactor de alcoholación, y recuperando el pro-
ducto de alquilato a partir del efluente hidrocarburado pro-
cedente del segundo reactor de alcoholación, se puede llevar
25 a cabo la alcoholación separada de las olefinas más ligera y

416672



más pesada con una concentración óptima de isoparafina en exceso para ambas reacciones en ambos reactores sin necesidad de proporcionar aportaciones separadas de isoparafina a los dos reactores empleados.

5

DESCRIPCION DEL DIBUJO

El dibujo adjunto ilustra una realización particular de la presente invención. En la realización que se muestra, se emplea isobutano como la isoparafina, se emplean butilenos y propileno como las sustancias reaccionan-
10 tes olefínicas más pesada y más ligera, respectivamente, y se emplean catalizadores de fluoruro de hidrógeno en ambos reactores de alcoholación, teniendo los catalizadores
concentraciones diferentes de fluoruro de hidrógeno en su composición. El alcance de la presente invención no se li-
15 mita a las realizaciones ilustradas por dicho dibujo. Objetos, realizaciones, e ilustraciones adicionales, indicativos del alcance general de la presente invención, serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción del dibujo y de las realizaciones preferidas de la
20 invención que se proporcionan más adelante en esta memoria.

Haciendo referencia al dibujo, se carga isobutano en el conducto 1. La sustancia reaccionante olefínica más
ligera, que comprende propileno, se carga por el conducto 2
y se hace pasar al conducto 1, mezclándose con el isobuta-
25 no. La mezcla de propileno e isobutano se hace pasar a tra-

416672



vés del conducto 1 y una porción de la misma se desvía por los conductos 3 y 4, y las sustancias reaccionantes de los conductos 1, 3 y 4 se hacen pasar por separado al reactor de alcoholación 5 a fin de asegurar un mezclado perfecto en el reactor 5. En el reactor de alcoholación 5 se ponen en contacto y se mezclan perfectamente la isoparafina y la olefina con un catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración, que comprende aproximadamente 95% de ácido para formar una mezcla de reacción. El reactor 5 está provisto de medios de intercambio de calor indirecto no representados. La sustancia refrigerante se introduce por el conducto 6 en el reactor 5 y se hace pasar en intercambio de calor indirecto con las sustancias reaccionantes y el catalizador contenidos en aquél. La sustancia refrigerante, una vez que se ha producido el intercambio de calor, se retira del reactor 5 por el conducto 7. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de aproximadamente 32°C y a una presión suficiente para proporcionar operaciones en fase líquida en el reactor 5. La mezcla de reacción, que comprende catalizador, hidrocarburos alcoholados, hidrocarburos sin reaccionar tales como isobutano, y posiblemente algo de propileno, se retira y se hace pasar por el conducto 8 a un decantador 9. En el decantador 9 se separa el catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración de una fase hidrocarburada que contiene hidro-

416672



carburos alcoholados, hidrocarburos sin reaccionar y posiblemente algo de compuestos de fluoruro de alcoholo. El catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración forma una fase separada más pesada en el decantador 9 y se retira por el conducto 10, haciéndose pasar por la bomba 13 y por el conducto 14 para volver así al reactor 5. Una pequeña porción del catalizador de alta concentración contenido en el conducto 10 se retira por el conducto 11 y se hace pasar a una operación de regeneración de catalizador no representada. El catalizador de nueva aportación y/o regenerado que contiene una alta concentración de fluoruro de hidrógeno, por ejemplo, 97% en peso, se carga por el conducto 12 al conducto 10 con el fin de mantener el catalizador empleado en el reactor 5 a una concentración óptima. Haciendo de nuevo referencia al decantador 9, la fase hidrocarburada que comprende productos de la reacción de alcoholación, isobutano y posiblemente algo de fluoruros de alcoholo, etc., se retira y se hace pasar por el conducto 15. La sustancia reaccionante olefínica más pesada, que comprende butilenos, se carga por el conducto 16 al conducto 15 y se mezcla con los materiales hidrocarbureados del conducto 15. Los butilenos y el efluente hidrocarbureado procedentes del decantador 9, mezclados, se hacen pasar ulteriormente por el conducto 15 hasta el reactor 19. Porciones de los butilenos y del efluente hidrocarbureado mezclados en el conducto 15 se desvían de

416672



dicho conducto 15 al conducto 17 y al conducto 18 y se hacen pasar por dichos conductos hasta llegar al reactor 19 con el fin de proporcionar un mezclado perfecto con el catalizador de alcoholación contenido en el reactor 19. El reactor 19 está provisto de medios de intercambio de calor indirecto no representados. La sustancia refrigerante se hace pasar en intercambio de calor indirecto con la mezcla de reacción contenida en el reactor 19, y se retira posteriormente por el conducto 21. Las sustancias reaccionantes cargadas al reactor 19 por los conductos 15, 17 y 18 se mezclan con catalizador de fluoruro de hidrógeno de baja concentración, que contiene aproximadamente 90% en peso de ácido, para formar una mezcla de reacción en dicho reactor 19. La mezcla de reacción del reactor 19 se mantiene a una temperatura de aproximadamente 32°C en operaciones en fase líquida. Una vez que la reacción de alcoholación se ha completado sustancialmente, la mezcla de reacción se retira del reactor 19 y se hace pasar por el conducto 22 al madurador de reacción 23, en el cual se mantiene la mezcla de reacción durante un período de tiempo adicional a temperatura y presión de alcoholación. La mezcla se retira del madurador de reacción y se hace pasar por el conducto 24 al decantador 25. En el decantador 25 se separa una fase más pesada de catalizador de fluoruro de hidrógeno de baja concentración y se retira por el conducto 26, se hace pasar a



través de la bomba 29 y se carga a través del conducto 30 en el reactor 19. Una pequeña porción del catalizador de baja concentración existente en el conducto 26 se retira por el conducto 27 y se lleva a la regeneración no representada. El catalizador de nueva aportación y/o regenerado se carga por el conducto 28 en el conducto 26. Haciendo de nuevo referencia al decantador 25, una fase hidrocarburada más ligera, que comprende el producto de alquilato e isobutano sin reaccionar, se retira por el conducto 31 y se envía a medios convencionales de fraccionamiento, tales como una columna de separación de isobutano por arrastre con vapor de agua, para la separación convencional ulterior del producto de alquilato, y preferiblemente, la recirculación del isobutano al reactor 5.

15 REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

Las sustancias reaccionantes isoparafínica y olefínica que se emplean preferiblemente en el procedimiento de la presente invención son bien conocidas en la técnica. El isobutano es la isoparafina preferida, aunque se pueden utilizar también isopentano, isohexano, y análogos, o bien puede emplearse una mezcla de dos o más isoparafinas adecuadas. Una sustancia reaccionante isoparafínica adecuada puede contener una cierta proporción de contaminantes no reactivos tales como parafinas normales. Por ejemplo, una sustancia reaccionante de isobutano comercial típico puede con

416672



tener algo de propano y de butano normal. La sustancia reacc
cionante olefínica más pesada preferida comprende butilenos.
Una sustancia reaccionante olefínica más pesada preferida pue
de comprender, por ejemplo, buteno-1 puro, buteno-2 puro,
5 isobutileno puro, o cualquier mezcla de dos o de todos los
isómeros del butileno. También se prefiere para su uso como
la sustancia reaccionante olefínica más pesada una mezcla
de butilenos con algo de amilenos o de otras sustancias reac
cionantes olefínicas más pesadas. Otras sustancias reaccio
nantes olefínicas más pesadas adecuadas incluyen olefinas
10 C_5 y más pesadas, pero éstas pueden no proporcionar resul
tados equivalentes a los obtenidos con olefinas C_4 . Un mate
rial de alimentación olefínico más pesado preferido puede
contener pequeñas cantidades de hidrocarburos tales como
15 parafinas normales, isoparafinas, etileno, propileno, etc.

La sustancia reaccionante olefínica más ligera es
preferiblemente propileno, y puede ser adecuadamente propi
leno puro o puede contener pequeñas cantidades de parafi
nas, isoparafinas, etileno, butileno, etc. Una sustancia
20 reaccionante para acoholación de propileno comercial tí
pica contiene propileno y propano. Se prefiere que la sus
tancia reaccionante olefínica más pesada esté sustancial
mente exenta de la olefina más ligera empleada y, análoga
mente, que la sustancia reaccionante olefínica más ligera
25 esté sustancialmente exenta de la olefina más pesada em-

416672



pleada. A modo de ejemplo, un material de alimentación iso-
parafínico preferido típico puede contener, por ejemplo,
95% en peso de isobutano, 1% en peso de propano, y 4% en pe-
so de butano normal, mientras que un material de alimenta-
5 ción preferido típico de sustancia reaccionante olefínica
más pesada puede contener aproximadamente 40% en peso de
butilenos, 45% en peso de isobutano y 15% en peso de buta-
no normal, y un material de alimentación preferido típico
de sustancia reaccionante olefínica más ligera puede conte-
10 ner 60% en peso de propileno y 40% en peso de propano.

Los catalizadores de alcoholación que se pueden
utilizar en la presente invención incluyen catalizadores
de alcoholación conocidos en la técnica. Por ejemplo, se
han empleado ácidos fuertes tales como fluoruro de hidróge-
15 no, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Otros catalizadores
adecuados incluyen haluros metálicos tales como cloruro de
aluminio, haluros de antimonio, etc., haluros de boro, y
ciertos aluminosilicatos cristalinos catalíticamente acti-
vos para la alcoholación de isoparafinas, tales como fanja
20 sita, mordenita, etc., bien sea con o sin la adición de can-
tidades catalíticas de metales o iones metálicos.

Por regla general, se prefiere el catalizador de
alcoholación de fluoruro de hidrógeno para su uso como ca-
talizador de alcoholación en el presente procedimiento. El
25 catalizador convencional de alcoholación de fluoruro de hi

416672



drógeno comprende aproximadamente 75% en peso o más de ácido valorable y aproximadamente 5% en peso o menos de agua, estando constituido el resto por hidrocarburos y fluoruro combinado en solución en el ácido. Un tal catalizador de alcoholación convencional es adecuado para su uso no sólo como catalizador de alcoholación en la primera zona de alcoholación para alcoholar la isoparafina con la sustancia reaccionante olefínica más ligera, sino también en la segunda zona de alcoholación para su uso con la sustancia reaccionante olefínica más pesada. En una realización particularmente preferida del procedimiento de esta invención, se emplean dos catalizadores de fluoruro de hidrógeno de diferente concentración. Un catalizador de mayor concentración se utiliza preferiblemente en la primera zona de alcoholación para alcoholar la isoparafina con la sustancia reaccionante olefínica más ligera, que comprende preferiblemente propileno. Este catalizador de mayor concentración se caracteriza por una concentración de ácido valorable de aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 99% en peso, una concentración de agua de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso y una concentración de hidrocarburo de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 20% en peso. Un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno diferente, de menor concentración, se utiliza preferiblemente en la segunda zona de reacción.



de alcoholación en la reacción en que interviene la sustan-
cia reaccionante olefínica más pesada, que comprende prefe-
riblemente butilenos. El catalizador de alcoholación de me-
5 nor concentración se caracteriza por una concentración de
ácido valorable de aproximadamente 65% en peso a aproxima-
damente 95% en peso, una concentración de agua de aproxima-
damente 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso y una con-
centración de hidrocarburos de aproximadamente 5% en peso
a aproximadamente 35% en peso. Un catalizador de mayor con-
10 centración particularmente preferido contiene de aproxima-
damente 90% en peso a aproximadamente 99% en peso de ácido,
mientras que un catalizador de menor concentración particu-
larmente preferido contiene de aproximadamente 80% en peso
a aproximadamente 95% en peso de ácido.

15 Se conocen en la técnica numerosas zonas de reac-
ción de alcoholación adecuadas para su uso en el procedi-
miento de esta invención. Por ejemplo, pero sin que ello
constituya limitación, los reactores de alcoholación des-
critos en las Patentes de los EE.UU. 3.456.033, 3.469.949
20 y 3.501.536 se pueden emplear adecuadamente para ambas reac-
ciones de alcoholación cuando se utiliza un catalizador
fluido tal como el catalizador preferido de fluoruro de hi-
drógeno. Condiciones de alcoholación de isoparafina-olefina
asociadas con los reactores de alcoholación particulares des-
25 critos en las patentes arriba indicadas o en conexión con

416672



otros reactores de alcoholación convencionales adecuados, son también bien conocidas y se pueden utilizar en realizaciones particulares de la presente invención. El alcance de la presente invención está proyectado para incluir, por ejemplo, realizaciones del presente procedimiento en las cuales las sustancias reaccionantes y los catalizadores fluidos se ponen en contacto en las zonas de alcoholación y el catalizador se separa subsiguientemente de los productos de reacción por decantación para su empleo posterior. El objeto de la presente invención incluye también realizaciones en las cuales se emplean lechos de un catalizador sólido, tal como un catalizador zeolítico, en uno o en los dos reactores, y el efluente hidrocarburado del primer reactor se puede hacer pasar así al segundo reactor sin separación ulterior del catalizador por decantación. Las zonas de alcoholación particulares y las condiciones óptimas de alcoholación en realizaciones específicas del presente procedimiento dependen de la composición de la corriente de alimentación de sustancia reaccionante olefínica más pesada empleada en particular, de la corriente de alimentación de sustancia reaccionante olefínica más ligera empleada en particular, de la corriente de alimentación de isoparafina, y del tipo de catalizador empleado. Por ejemplo, en la realización preferida se ponen en contacto isobutano y una sustancia reaccionante olefínica más ligera que comprende des

416672

-6



de aproximadamente 50% en volumen a aproximadamente 70% en volumen de propileno y desde aproximadamente 30% en volumen a aproximadamente 50% en volumen de propano, para una proporción molar de isobutano/propileno de aproximadamente 5:1

5 a aproximadamente 50:1, con un catalizador de fluoruro de hidrógeno en una primera zona de reacción de alcoholación en condiciones de reacción de alcoholación que incluyen una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente -18°C a aproximadamente 93°C, una presión

10 suficiente para mantener los hidrocarburos y el catalizador en estado líquido, una proporción volumétrica de catalizador/hidrocarburo en el primer reactor de alcoholación comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1 y un tiempo de contacto

15 (definido como el volumen del reactor de alcoholación dividido por el caudal volumétrico por minuto de sustancias reaccionantes y catalizador cargado) en el primer reactor de alcoholación comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 0,1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

20 En esta realización preferida, una sustancia reaccionante olefínica más pesada que comprende desde aproximadamente 30% en volumen a aproximadamente 60% en volumen de butilenos, estando constituido el resto por propano y butanos, se pone en contacto en un segundo reactor de alcoholación

25 ción con el efluente hidrocarburado de la primera zona de

416672



alcoholación, y con un catalizador de fluoruro de hidrógeno, en condiciones de alcoholación que incluyen una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente -18°C a aproximadamente 93°C , una presión suficiente para mantener las operaciones en fase líquida, una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo, en el segundo reactor de alcoholación, de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1 y un tiempo de contacto en el segundo reactor de alcoholación comprendido dentro del intervalo que va desde de aproximadamente 0,1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

En una realización particularmente preferida, las condiciones de alcoholación en la primera zona de alcoholación incluyen el empleo del catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno de alta concentración preferido arriba descrito e incluyen también una temperatura de aproximadamente 16°C a aproximadamente 66°C , prefiriéndose particularmente una temperatura de aproximadamente 24°C a aproximadamente 49°C , una presión suficiente para mantener las sustancias reaccionantes y el catalizador en estado líquido, y un tiempo de reacción de aproximadamente 0,1 minuto a aproximadamente 20 minutos. Preferiblemente, en esta realización particular, se cargan sustancias reaccionantes de isobutano y propileno al primer reactor de alcoholación con una proporción molar de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 30:1, y se mantiene una proporción en volumen de

416672



catalizador a hidrocarburos de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2:1 en la primera zona de alcoholación. Análogamente, en esta realización particular preferida, las condiciones de alcoholación en el segundo reactor de alcoholación incluyen el uso del catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno de baja concentración preferido, como se ha descrito arriba, e incluyen también una temperatura de aproximadamente 42°C a aproximadamente 43°C, prefiriéndose particularmente una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 38°C, una presión suficiente para mantener las sustancias reaccionantes y el catalizador en estado líquido, y un tiempo de reacción de aproximadamente 0,1 minuto a aproximadamente 20 minutos. Preferiblemente, el efluente hidrocarburado procedente de la primera zona de alcoholación y la sustancia reaccionante olefínica más pesada, que comprende butilenos, se cargan al segundo reactor de alcoholación con una proporción molar de butilenos a efluente hidrocarburado de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:30, y se mantiene una proporción en volumen de catalizador a hidrocarburos de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2:1 en el segundo reactor de alcoholación. Manteniendo las condiciones preferidas arriba descritas en la primera zona de alcoholación y en la segunda zona de alcoholación, respectivamente, cuando se utiliza propileno como la sustancia reaccionante olefínica más ligera y butilenos como la sus-

416672



tancia reaccionante olefínica más pesada, es posible proporcionar un rendimiento óptimo de producto de alquilato de alta calidad a partir de la reacción de alcoholación del propileno y de la reacción de alcoholación de los butilenos.

- 5 La alta proporción molar deseable de isobutano se mantiene también en ambas zonas primera y segunda de alcoholación sin necesidad de mantener suficiente exceso de isobutano para proporcionar cargas separadas de exceso de isobutano a los reactores separados como se propugnaba en la técnica anterior. Empleando los hidrocarburos recuperados de la primera zona de alcoholación para proporcionar los hidrocarburos, en particular el isobutano, requeridos en la segunda zona de alcoholación, la misma carga de hidrocarburos actúa, en parte, como el exceso requerido en ambas reacciones de alcoholación de la olefina más ligera y de la olefina más pesada. Utilizando propileno como la sustancia reaccionante olefínica más ligera, y manteniendo las condiciones de alcoholación preferidas arriba descritas en la primera zona de alcoholación, se mejora la auto-alcoholación del isobutano, la sustancia reaccionante isoparafínica preferida. En las condiciones preferidas empleadas en la primera zona de alcoholación, el propileno reacciona con el isobutano para proporcionar propano e isobutileno, en lo que se conoce en la técnica como la reacción de transferencia de hidrógeno.
- 10
- 15
- 20
- 25 El isobutileno así formado reacciona en una reacción de al

416672



5 cohilación con más isobutano para producir principalmente hidrocarburos C_8 de alto índice de octano. Así, si bien se puede consumir más isobutano en la realización preferida del presente procedimiento que en algunos procedimientos de alcoholilación convencionales, el incremento de consumo estaría contrarrestado sobradamente por la producción de cantidades adicionales de producto de alquilato excelente.

10 En la realización preferida, la mezcla de reacción formada en el segundo reactor de alcoholilación se hace pasar a un madurador de reacción. En la descripción de las realizaciones preferidas que se proporcionan en esta memoria, se tiene la intención de que tanto el segundo reactor de alcoholilación como el madurador de reacción, así como un decantador, se incluyan dentro del alcance del término "segunda zona de alcoholilación". Maduradores de reacción adecuados son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los maduradores de reacción descritos en las Patentes de los EE.UU. 3.560.587 y 3.607.970 se pueden emplear adecuadamente en el presente procedimiento. Tales maduradores de reacción son corrientemente recipientes equipados con platos perforados, secciones de placas de desviación, o medios análogos, para mantener la mezcla de catalizador e hidrocarburos cargada procedente del segundo reactor de alcoholilación como una mezcla aceptablemente homogénea a la temperatura y presión de alcoholilación durante un período de tiempo predetermi

15
20
25

416672



nado. La mezcla de catalizador e hidrocarburos se mantiene en el madurador de reacción durante un tiempo que depende de la composición de la mezcla de reacción. Se prefiere un tiempo de permanencia en el madurador de reacción de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos. La temperatura y la presión mantenidas en el madurador de reacción son las mismas temperatura y presión que se mantienen en el segundo reactor de alcoholación.

Medios para separar una fase hidrocarburada de, por ejemplo, una fase de catalizador fluido, tal como un catalizador de fluoruro de hidrógeno, en el efluente de un reactor de alcoholación o de un madurador de reacción son bien conocidos en la técnica de la alcoholación. Por regla general, cuando se emplea un catalizador fluido tal como fluoruro de hidrógeno en el presente procedimiento, el efluente que procede de un reactor o madurador de alcoholación comprende una mezcla de isoparafina, productos de reacción, catalizador y materias orgánicas solubles en el catalizador con pequeñas cantidades de compuestos que actúan como olefinas, gases hidrocarbureados ligeros, etc. Cuando se deja que esta mezcla permanezca en reposo sin agitación, es decir, que se decante dicha mezcla, los productos de reacción, la isoparafina, los gases hidrocarbureados ligeros, y posiblemente algunos fluoruros orgánicos, forman una fase de hidrocarburo, que puede contener una pe

416672

-8



5 queña cantidad de catalizador en solución. El catalizador y los hidrocarburos solubles en el catalizador forman una fase separada. La fase de hidrocarburo se separa así mecánicamente con facilidad de la fase de catalizador. La temperatura y la presión mantenidas durante tal operación de decantación en un procedimiento de alcoholación, requerida cuando se utiliza un catalizador fluido, son sustancialmente las mismas que se han descrito en conexión con las condiciones de reacción de alcoholación empleadas en el reactor. Los hidrocarburos y el catalizador se mantienen preferiblemente en fase líquida durante la operación de separación. El término "zona de alcoholación" se pretende que incluya un decantador así como un reactor, en los casos en que se requiera un decantador para separar los hidrocarburos del catalizador, por ejemplo, cuando se emplea catalizador de fluoruro de hidrógeno.

10

15

Usualmente son necesarios medios para retirar calor de las zonas de alcoholación a fin de lograr un funcionamiento satisfactorio del procedimiento. Son bien conocidos una diversidad de medios para conseguir dicha retirada de calor. Por ejemplo, en una realización preferida, el calor generado por la reacción de alcoholación se puede retirar directamente del reactor de alcoholación por intercambio de calor indirecto entre agua de refrigeración y la mezcla de reacción existente en el reactor.

20

25

416672



La corriente o fase hidrocarburada que se recupera, en la realización preferida, del primer reactor de alcoholación por decantación del efluente de la mezcla de reacción procedente del mismo, se combina con la sustancia reaccionante olefínica más pesada, preferiblemente butilenos, y se carga al segundo reactor de alcoholación, en el cual esta corriente hidrocarburada combinada se pone en contacto con un catalizador de alcoholación. Se considera que se carga suficiente isoparafina al primer reactor, de tal modo que no es necesario añadir cantidad alguna adicional de isoparafina a los hidrocarburos cargados al segundo reactor. Por regla general, el isobutano total cargado al procedimiento de alcoholación se hace pasar, por turnos, a la primera zona de alcoholación y a la segunda zona de alcoholación. En ciertas condiciones, puede ser ventajoso cargar algo de isobutano adicional al segundo reactor de alcoholación, y tal modificación está dentro del alcance de esta invención. La segunda corriente de hidrocarburos, recuperada de la segunda zona de alcoholación, se hace pasar a operaciones y equipos de separación convencionales ulteriores, tales como un fraccionador, por medio del cual el producto de alquilato se separa de la isoparafina no consumida y de cualquier eventual cantidad de catalizador arrastrado o disuelto tal como fluoruro de hidrógeno, si lo hay, que pueda estar presente en el efluente hidrocarburado de

416672



la segunda zona de alcoholación. Cualquier método adecuado utilizado en la técnica anterior para separar el producto de alquilato de la isoparafina y, por ejemplo, del fluoruro de hidrógeno, se puede emplear en el presente procedimiento.

5 El producto de la reacción de alcoholación obtenido por el procedimiento mejorado de esta invención incluye principalmente hidrocarburos saturados C_7 y C_8 resultantes de las reacciones de alcoholación de la isoparafina con ambas sustancias reaccionantes olefinicas más ligera y más pe
10 sada. Los productos primarios incluyen, por ejemplo, dimetilpentanos y trimetilpentanos. Es bien sabido que los hidrocarburos más ramificados poseen propiedades superiores como combustible para motores, y la presente invención está orientada, en parte, a proporcionar alquilato procedente del
15 procedimiento que contiene una mayor proporción de hidrocarburos más ramificados, tales como trimetilpentanos, a hidrocarburos menos ramificados, tales como dimetilhexanos. Así, es evidente que la presente invención proporciona un nuevo procedimiento para obtener un producto de alquilato excelen
20 te por un método más económico y conveniente que los métodos existentes en la técnica anterior.

EJEMPLO I

Se obtuvo y se analizó un suministro de material de carga de mezcla de butilenos. Se encontró que contenía
25 50% en peso de buteno-2, 28% en peso de isobutileno y 22%

416672



en peso de buteno-1. Se obtuvo y se analizó un suministro de material de carga de propileno, y se encontró que contenía 99,6% en peso de propileno. Se obtuvo un suministro de material de carga de isobutano, y el análisis indicó que
5 el mismo contenía 96% en peso de isobutano, 3% en peso de butano normal y 1% en peso de propano.

Se preparó un diluyente orgánico del catalizador, tal como el necesario para uso en catalizadores de alcoholación, cargando 4 litros de isobutileno y 1,6 litros de
10 fluoruro de hidrógeno al 99% en peso en un autoclave con sistema de agitación de 8,81 litros bajo una atmósfera de nitrógeno a $14,1 \text{ kg/cm}^2$, permitiendo que la olefina y el catalizador reaccionasen durante una hora a 60°C , y separando después el diluyente del ácido. El análisis del diluyente demostró que el mismo contenía poliisobutilenos
15 que tenían un peso molecular comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 200 a aproximadamente 500.

Con objeto de demostrar la utilidad del procedimiento de la presente invención, una porción del material
20 de carga de propileno se mezcló con una porción del material de carga de isobutano con una proporción molar de isobutano/propileno de 24:1. Esta mezcla se cargó continuamente a un reactor de alcoholación en un caudal de 0,5 moles de propileno por hora y 12 moles de isobutano por hora.
25

416672



Simultáneamente, se cargó también de modo continuo al reactor un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno que contenía 95% en peso de fluoruro de hidrógeno, 4% en peso de diluyente orgánico y 1% en peso de agua. El reactor de alcoholación estaba equipado con medios de agitación y medios para eliminar el exceso de calor de reacción. Se mantuvo en el reactor una proporción en volumen de ácido a hidrocarburo de 3/2. La mezcla de reacción formada en el reactor de alcoholación se mantuvo a una temperatura de 40,6°C y a una presión de 15 atmósferas. Se mantuvo un tiempo de permanencia (definido como el volumen del reactor dividido por el volumen total de sustancias reaccionantes y catalizador cargado por minuto) de 10 minutos. La mezcla de reacción se retiró continuamente del reactor de alcoholación, se hizo pasar a un recipiente de decantación, y se mantuvo en el mismo durante un tiempo de permanencia de 5 minutos, con lo cual se separó la mezcla en una fase de catalizador y una fase hidrocarburada. La fase de catalizador se recuperó y se recirculó al reactor de alcoholación para su utilización posterior. La fase hidrocarburada se retiró del decantador y se recuperó. Los hidrocarburos así recuperados del decantador se cargaron de modo continuo a un reactor de alcoholación idéntico al utilizado, como se ha descrito arriba, para la reacción con el propileno. Una porción del material de alimentación de butilenos arriba descrito se mez

416672



5 cló con la fase hidrocarburada y se cargó continuamente al reactor de alcoholación en el caudal de 0,5 moles de olefinas C_4 por hora. Simultáneamente, se cargó también al reactor de alcoholación un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno que contenía 75% en peso de fluoruro de hidrógeno, 24% en peso de diluyente orgánico y 1% en peso de agua. Se mantuvo en el reactor una proporción en volumen ácido/hidrocarburo de 3/2. La mezcla de reacción formada a partir del catalizador y los hidrocarburos se mantuvo a una temperatura de 32,2°C y a una presión de 15 atmósferas durante un tiempo de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción se retiró continuamente del reactor de alcoholación, se cargó a un recipiente de decantación y se dejó decantar para proporcionar una fase de catalizador y una fase hidrocarburada. La fase de catalizador se retiró de modo continuo y se recirculó al reactor de alcoholación para su empleo ulterior. La fase hidrocarburada se retiró continuamente del recipiente decantador. Los hidrocarburos C_5 y más pesados contenidos en esta fase hidrocarburada se separaron y se recuperaron como producto del procedimiento de alcoholación. Cuando se analizó este producto, se encontró que tenía un índice de octano "Research" claro (sin plomo) de 95,2, y un índice de octano "Motor" claro de 92,5.

EJEMPLO II

25 Con objeto de demostrar la superioridad del pro-

416672



cedimiento de la presente invención sobre otros métodos pa
ra la alcoholación de isobutano con propileno y butilenos,
una porción del mismo material de carga de butilenos utili
zado en el Ejemplo I se mezcló con una porción del mismo
5 material de carga de isobutano utilizado en el Ejemplo I
con una proporción molar de isobutano a olefinas C_4 de 24:1.
Esta mezcla se cargó continuamente a un reactor de alcohol
ación idéntico a los utilizados en el Ejemplo I con un cau
dal de 0,5 moles de olefinas C_4 por hora y 12 moles de iso
10 butano por hora. Simultáneamente, un catalizador de alcohi
lación de fluoruro de hidrógeno que contenía 75% en peso
de fluoruro de hidrógeno, 24% en peso de diluyente orgáni
co y 1% en peso de agua se cargó también continuamente al
reactor. Se mantuvo en el reactor una proporción en volumen
15 de ácido a hidrocarburo de 3/2. La mezcla de reacción for
mada en el reactor de alcoholación se mantuvo a una tempera
tura de 32,2°C y a una presión de 15 atmósferas durante un
tiempo de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción
se retiró continuamente del reactor de alcoholación, se hi
20 zo pasar a un recipiente de decantación, y se mantuvo en el
mismo durante un tiempo de permanencia de 5 minutos, con
lo cual se separaron una fase de catalizador y una fase hi
drocarburada. La fase de catalizador se retiró del decanta
dor y se recirculó al reactor de alcoholación para su utili
25 zación ulterior. La fase hidrocarburada se retiró del decan

416672



tador y se recuperó. Los hidrocarburos así recuperados del decantador se cargaron continuamente a un reactor de alcoholación idéntico al utilizado como se ha descrito arriba. Una porción del mismo material de carga de propileno utilizado en el Ejemplo I se mezcló con los hidrocarburos procedentes del decantador y se cargó continuamente con ellos al reactor con un caudal de 0,5 moles de propileno por hora. Simultáneamente, se cargó también de manera continua al reactor un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno que contenía 95% en peso de fluoruro de hidrógeno, 4% en peso de diluyente orgánico y 1% en peso de agua. Se mantuvo en el reactor una proporción en volumen de ácido a hidrocarburo de 3/2. La mezcla de reacción formada en el reactor de alcoholación se mantuvo a una temperatura de 40,6°C y a una presión de 15 atmósferas durante un tiempo de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción se retiró continuamente del reactor de alcoholación, se hizo pasar a un recipiente de decantación y se mantuvo durante un tiempo de permanencia de 5 minutos, con lo cual la mezcla de reacción decantó en una fase de catalizador y en una fase hidrocarburada. La fase de catalizador se retiró continuamente del recipiente de decantación y se recirculó al reactor para su empleo ulterior. La fase hidrocarburada se retiró continuamente del recipiente de decantación. Los hidrocarburos C₅ y más pesados existentes en esta fase hidrocarburada se separaron y se re-

416672

-6



cuperaron como el producto del procedimiento. Cuando se analizó este producto, se encontró que tenía un índice de octano "Research" claro de 94,5 y un índice de octano "Motor" claro de 92,0.

5 Comparando los índices de octano del producto de alquilato obtenido como se ha descrito en el Ejemplo I con los índices de octano del producto obtenido como se ha descrito en el Ejemplo II, es evidente que el método de la presente invención, como se efectúa en la realización del Ejemplo I, es sustancialmente y de modo netamente sorprendente superior al método descrito en el Ejemplo II. Aun cuando las razones para la superioridad inesperada del producto de alquilato del Ejemplo I sobre el del Ejemplo II no se conocen totalmente, dicha superioridad puede ser debida, en parte, a la degradación en el segundo reactor del alquilato formado en el primer reactor en el Ejemplo II cuando se somete a las condiciones relativamente severas, ideales para la alcohilación del propileno, en el segundo reactor. La comparación del Ejemplo I con el Ejemplo II muestra además que simplemente utilizando el primer reactor para alcohilar propileno y el segundo reactor para alcohilar butilenos, en lugar de dar a los reactores el empleo inverso, y aun cuando se utilicen reactores y condiciones de reacción idénticos, como en el Ejemplo II, se puede recuperar un producto sustancialmente superior por el método de la presente invención.

10

15

20

25

416672

-6-



ción, en tanto que no se produce incremento alguno en el consumo de sustancias reaccionantes, servicios, etc.

EJEMPLO III

5 Con objeto de ilustrar la flexibilidad de las con-
diciones óptimas de alcoholación que se pueden emplear pa-
ra la alcoholación de butilenos en el procedimiento de la
presente invención, una porción del material de carga de
propileno descrito en el Ejemplo I se combinó con una por-
ción del material de carga de isobutano descrito también
10 en el Ejemplo I con una proporción molar de isobutano/pro-
pileno de 24:1. El isobutano y el propileno combinados se
cargaron a un reactor de alcoholación idéntico al reactor
empleado en el Ejemplo I para la reacción de propileno-iso-
butano. El isobutano y el propileno se cargaron continuamen-
15 te al reactor con un caudal de isobutano de 12 moles por ho-
ra y con un caudal de propileno de 0,5 moles por hora. Se
cargó también de modo continuo al reactor un catalizador de
alcoholación de fluoruro de hidrógeno, que contenía 95% en
peso de fluoruro de hidrógeno, 4% en peso de diluyente or-
20 gánico y 1% en peso de agua. El catalizador y los hidrocar-
buros se pusieron en contacto para formar una mezcla de reac-
ción y la mezcla de reacción se mantuvo con una proporción
en volumen de ácido a hidrocarburos de 3/2, a una temperatu-
ra de 32,2°C y a una presión de 15 atmósferas durante un tiem-
25 po de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción se re

416672



tiró continuamente del reactor y se hizo pasar a un recipiente de decantación, en el que se mantuvo durante un tiempo de permanencia de 5 minutos, formando una fase de catalizador y una fase hidrocarburada. La fase de catalizador se retiró continuamente del recipiente de decantación y se recirculó al reactor para su empleo ulterior. La fase hidrocarburada se retiró del decantador y se recuperó. Los hidrocarburos recuperados así del decantador se cargaron continuamente a un reactor de alcoholación idéntico al utilizado, como se ha descrito arriba, para la reacción del propileno con el isobutano. Una porción del material de alimentación de butilenos descrito en el Ejemplo I se mezcló con los hidrocarburos y se hizo pasar también de manera continua al reactor. Los butilenos se cargaron al reactor con un caudal de 0,5 moles por hora. Simultáneamente, se cargó al reactor de alcoholación un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno que contenía 89% en peso de fluoruro de hidrógeno, 9% en peso de diluyente orgánico y 1% en peso de agua. Los hidrocarburos y el catalizador se mezclaron para formar una mezcla de reacción que tenía una proporción en volumen de ácido a hidrocarburo de 3/2, y la mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 32,2°C y a una presión de 15 atmósferas durante un tiempo de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción se retiró continuamente del reactor, se hizo pasar a un recipiente de decantación,

416672



y se mantuvo en el mismo durante un tiempo de permanencia de 5 minutos, formando una fase de catalizador y una fase hidrocarburada. La fase de catalizador se retiró continuamente del decantador y se recirculó al reactor para su empleo ulterior. La fase hidrocarburada se retiró del reactor. Los hidrocarburos C_5 y más pesados contenidos en la fase hidrocarburada se separaron y se recuperaron como el producto de alquilato. Este producto de alquilato se analizó, encontrándose que tenía un índice de octano "Research" claro de 96,2.

Comparando las condiciones empleadas y la calidad del alquilato producido en el Ejemplo I con las condiciones utilizadas y la calidad del alquilato del Ejemplo III, puede verse que variando las temperaturas en los reactores primero y segundo, y utilizando un ácido de mayor concentración en el segundo reactor en el Ejemplo III, se obtuvo un producto de calidad notablemente más alta. Este resultado sorprendente es particularmente inesperado, dado que la calidad del alquilato producido en el Ejemplo I es sustancialmente mayor que la del alquilato producido a partir de las mismas sustancias reaccionantes por métodos convencionales, y la calidad del alquilato del Ejemplo I era también sustancialmente mayor que la del alquilato producido invirtiendo el orden de la reacción del propileno y los butilenos, como se ha descrito en el Ejemplo II.



Los Ejemplos I y III demuestran claramente el extenso intervalo de condiciones en las cuales puede llevarse a cabo el presente procedimiento, en particular la segunda operación de alcoholación de butilenos. Ajustando las condiciones en la segunda etapa del procedimiento, etapa de los butilenos, para proporcionar condiciones óptimas de alcoholación de los butilenos, en tanto que se mantienen las condiciones en dicha segunda etapa lo más moderadas que sea posible a fin de impedir la degradación del alquilato producido en la primera etapa, de alcoholación del propileno, se logra un procedimiento particularmente eficaz y satisfactorio. Esto es particularmente cierto cuando se compara con la realización de un procedimiento de alcoholación por el método del Ejemplo II, en el cual se hace reaccionar el propileno en la segunda etapa. Las condiciones de alcoholación del propileno, por lo general, no son tan flexibles como las condiciones de alcoholación de los butilenos. Adicionalmente, las condiciones de alcoholación del propileno han de ser, en general, más severas que las condiciones de alcoholación del butileno para proporcionar un producto satisfactorio.

EJEMPLO IV

La superior flexibilidad del procedimiento de la presente invención en contraste con el método del Ejemplo II se demostró adicionalmente variando las condiciones de

416672



alcoholación con utilización del procedimiento del Ejemplo II. Se mezcló una porción del mismo material de carga de butilenos empleado en el Ejemplo I con una porción del mismo material de carga de isobutano utilizado en el Ejemplo I. La mezcla se preparó con una proporción molar de isobutano/butilenos de 24:1. La mezcla de isobutano/butilenos se cargó continuamente a un reactor de alcoholación idéntico a los empleados en el Ejemplo I con un caudal de 0,5 moles de butilenos y 12 moles de isobutano por hora. Se cargó también continuamente al reactor un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno que contenía 75% en peso de ácido, 24% en peso de diluyente orgánico, y 1% en peso de agua. El catalizador y los hidrocarburos se mezclaron con una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de 3/2. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 32,2°C y a una presión de 15 atmósferas durante un tiempo de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción se retiró continuamente y se hizo pasar a un recipiente de decantación, manteniéndose en el mismo durante un tiempo de permanencia de 5 minutos. De este modo se separaron por decantación una fase de catalizador y una fase de hidrocarburos. La fase de catalizador se retiró del decantador y se recirculó al reactor para su empleo ulterior en la reacción de alcoholación de butilenos. La fase de hidrocarburos se recuperó del decantador y se hizo pasar continuamente a un

416672



reactor de alcoholación idéntico al utilizado en la primera etapa. Una porción del mismo material de carga de propileno utilizado en el Ejemplo I se mezcló con los hidrocarburos recuperados del decantador y se hizo pasar también

5 de este modo al reactor de segunda etapa con un caudal de 0,5 moles por hora. Simultáneamente, se cargó de manera continua un catalizador de fluoruro de hidrógeno que contenía 95% en peso de ácido, 4% en peso de diluyente orgánico, y 1% en peso de agua, al reactor de segunda etapa. Se

10 mantuvo una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de 3/2. La mezcla de hidrocarburos y catalizador se mantuvo a una temperatura de 32,2°C y a una presión de 15 atmósferas durante un tiempo de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción se retiró continuamente del reactor

15 de segunda etapa, se hizo pasar a un decantador, y se mantuvo en el mismo durante un tiempo de permanencia de 5 minutos. Se separaron una fase de catalizador y una fase de hidrocarburos, y la fase de catalizador se retiró continuamente del decantador y se recirculó al reactor de segunda

20 etapa para su empleo ulterior. La fase de hidrocarburos se retiró del decantador y se fraccionó. Los hidrocarburos C₅ y más pesados se separaron de los hidrocarburos más ligeros y se recuperaron como el producto de alquilato del procedimiento. Cuando se analizó el producto de alquilato, se

25 encontró que tenía un índice de octano "Research" claro de

416672



95.

Comparando los Ejemplos I y III, en los que se alcohila propileno en la primera etapa y se alcohilan los butilenos en la segunda etapa, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, con los Ejemplos II y IV, en los que se alcohilan los butilenos en la primera etapa y el propileno en la segunda, es evidente que el procedimiento de la presente invención tiene mayor flexibilidad y proporciona un producto de alquilato claramente superior. En ambos Ejemplos III y IV, se alcoholó el propileno utilizando la misma temperatura y la misma concentración de ácido, y la segunda etapa en ambos ejemplos citados se llevó a cabo a una temperatura de 32,2°C. Asimismo, el método del Ejemplo III, empleando el procedimiento de la presente invención, dió lugar a un producto de alquilato claramente superior. Ajustando las condiciones de reacción, el Ejemplo IV produjo sólo un aumento en el índice de octano "Research" de media unidad en el producto de alquilato más que el Ejemplo II. En contraste, por ajuste de las condiciones de reacción de alcoholación en el Ejemplo III, se consiguió un aumento del índice de octano de una unidad sobre el alquilato del Ejemplo I. Además, incluso ajustando las condiciones de reacción en el Ejemplo IV, el método de la presente invención utilizado en el Ejemplo I para proporcionar un producto de alquilato que tuviese un número de octano en el extre

416672



mo inferior del intervalo alcanzado utilizando el presente procedimiento, proporcionó un producto de alquilato superior al obtenido por el método de los Ejemplos II y IV.

EJEMPLO V

5 Con objeto de ilustrar algunas de las ventajas del procedimiento de la presente invención sobre los métodos convencionales de producción de alquilato, se lleva a cabo una operación convencional. Porciones del material de carga de propileno y del material de carga de isobutano descritos en el Ejemplo I, se combinan con una proporción molar de isobutano/propileno de 12 a 1. Las sustancias reaccionantes se cargan continuamente a un reactor de alcoholación idéntico al utilizado para alcoholar propileno en el Ejemplo I. El caudal de las sustancias reaccionantes se mantiene en 6 moles por hora de isobutano y 0,5 moles por hora de propileno. Se carga también continuamente al reactor un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno, que contiene 95% en peso de fluoruro de hidrógeno, 4% en peso de diluyente orgánico y 1% en peso de agua. Los hidrocarburos y el catalizador se mezclan con una proporción en volumen de ácido a hidrocarburo de 3/2 y la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 32,2°C y a una presión de 15 atmósferas durante un tiempo de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción se retira continuamente del reactor y se hace pasar a un recipiente de decantación. La

10

15

20

25

416672



mezcla de reacción se mantiene en el decantador durante un tiempo de permanencia de 5 minutos, con lo cual se forman una fase de catalizador y una fase de hidrocarburos. La fase de catalizador se retira del decantador y se recircula al reactor para su utilización ulterior. La fase de hidrocarburos se retira del decantador y se recupera. Porciones del material de carga de butilenos y del material de carga de isobutano descritos en el Ejemplo I se combinan con una proporción molar de isobutano/butilenos de 12 a 1. Estas sustancias reaccionantes se cargan de modo continuo a un reactor de alcoholación, idéntico al utilizado para alcoholar butilenos en el Ejemplo I, con un caudal de isobutano de 6 moles por hora y un caudal de butilenos de 0,5 moles por hora. Un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno, que contiene 90% en peso de fluoruro de hidrógeno, 9% en peso de diluyente orgánico y 1% en peso de agua se carga también continuamente al reactor y se combina con la carga de hidrocarburo con una proporción en volumen de ácido/hidrocarburo de 3/2. La mezcla de reacción resultante se mantiene a una temperatura de 32,2°C y a una presión de 15 atmósferas durante un tiempo de permanencia de 10 minutos. La mezcla de reacción se retira continuamente del reactor, se pasa a un decantador, y se separa en el mismo en una fase de catalizador y una fase de hidrocarburos. Se mantiene un tiempo de permanencia en el decantador de 5 mi

416672



5 nutos. La fase de catalizador se retira continuamente del decantador y se recircula al reactor para su utilización ulterior. La fase de hidrocarburos se retira del decantador y se combina con la fase de hidrocarburos recuperada del decantador de alcoholación de propileno arriba descri-
10 to. Los hidrocarburos C_5 y más pesados procedentes de esta fase de hidrocarburos combinada se separan de los hidrocarburos más ligeros y se recuperan como el producto del procedimiento. Este producto de alquilato se analiza y se encuentra que tiene un índice de octano "Research" claro de 94,5.

15 Comparando la calidad del alquilato producido en el Ejemplo V con la calidad de los alquilatos producidos en el Ejemplo I y el Ejemplo III, puede verse que por el procedimiento de la presente invención es posible obtener un producto de alquilato sustancialmente superior. Comparando la cantidad de sustancias reaccionantes cargadas en los Ejemplos I y III con la cantidad de sustancias reaccionantes cargadas en el Ejemplo V se observa que se utilizaron en los tres ejemplos cantidades exactamente iguales de sustancias reaccionantes, utilizándose sustancialmente las mismas condiciones de alcoholación en los reacto-
20 res. Así, queda claramente demostrada la superioridad del procedimiento de esta invención.

416672



EJEMPLO VI

El procedimiento de la presente invención se compara adicionalmente con técnicas de alcoholilación convencionales llevando a cabo un procedimiento de alcoholilación convencional típico en el que se combinan las sustancias reaccionantes de propileno y butilenos. Se utilizan las mismas sustancias reaccionantes de propileno, butilenos, e isobutano empleadas en el Ejemplo I. Se mezclan las sustancias reaccionantes para dar una proporción molar de isobutano a propileno de 24:1, una proporción molar de isobutano a butilenos de 24:1, y una proporción molar global de isobutano a olefinas de 12:1. Las sustancias reaccionantes se cargan continuamente a un reactor de alcoholilación idéntico a los empleados en el Ejemplo I. Se mantiene un caudal de 12 moles por hora de isobutano, de 0,5 moles por hora de butilenos y de 0,5 moles por hora de propileno. Simultáneamente, se carga también al reactor un catalizador de fluoruro de hidrógeno que contiene 89% en peso de ácido, 10% en peso de diluyente orgánico y 1% en peso de agua. Se mantiene en la mezcla de reacción una proporción en volumen de 3/2 de catalizador a hidrocarburos. Se mantienen también una temperatura de 32,2°C y una presión de 15 atmósferas. Después de un tiempo de permanencia de 10 minutos, la mezcla de reacción se retira continuamente del reactor, se pasa a un decantador, y se mantiene en el mismo durante un tiempo de per

416672



manencia de 5 minutos. La fase de catalizador resultante se retira del decantador y se recircula al reactor para su empleo ulterior. La fase de hidrocarburos resultante de la operación de decantación se retira del decantador y se frac-
5 ciona. Los hidrocarburos C_5 y más pesados contenidos en la fase de hidrocarburos se separan y se recuperan como producto de alquilato del procedimiento. Se analiza este producto de alquilato, encontrándose que tiene un índice de octano "Research" claro de 93,5.

10 Comparando el producto de alquilato obtenido, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, por los métodos de los Ejemplos I y III, con el producto de alquilato obtenido por la técnica de alcoholación convencional del Ejemplo VI, es evidente que el presente procedimien-
15 to proporciona una mejora sorprendente y sustancial en la calidad del alquilato recuperado, mientras que se utilizan las mismas cantidades de sustancias reaccionantes. Utilizando cantidades idénticas de las sustancias reaccionantes olefinicas y del isobutano, el método del Ejemplo III produ-
20 jo un alquilato que tenía un índice de octano "Research" de 96,2, mientras que el método comercial convencional del Ejemplo VI produjo un alquilato que tenía un índice de octa-
no "Research" de sólo 93,5.

EJEMPLO VII

25 Se empleó un procedimiento de acuerdo con la pre

416672



sente invención, idéntico al utilizado en el Ejemplo III, siendo la única diferencia el que se mantuvo una temperatura de 20°C en el reactor de la segunda etapa en el que se realizó la alcoholación de la sustancia reaccionante de butilenos, en contraste con el Ejemplo III, en el que se empleó una temperatura de 32,2°C. Los hidrocarburos retirados del decantador de la segunda etapa se separaron en una fracción C₅⁺ y una fracción C₄ y más ligera. La fracción C₅⁺ se recuperó como el producto de alquilato de la operación, y se analizó. Se encontró que tenía un índice de octano "Research" claro de 96,2 idéntico al del alquilato producido por el método del Ejemplo III. Así pues, quedó demostrada adicionalmente la flexibilidad de las condiciones que pueden emplearse para la alcoholación de butilenos de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

EJEMPLO VIII

En una demostración adicional de la utilidad del procedimiento de la presente invención, se analizaron adicionalmente los productos de alquilato obtenidos en los Ejemplos II, III, y VII para determinar la fracción de hidrocarburos C₉ y más pesados producida por las realizaciones de estos ejemplos. Se encontró que el producto de alquilato obtenido en los Ejemplos III y VII, por el procedimiento de la presente invención, contenía solamente 4% en peso de hidrocarburos C₉ y más pesados, mientras que el producto obte

416672

- 6 J



nido utilizando el método del Ejemplo II, en el que simplemente se invirtió el orden de reacción de las olefinas más ligera y más pesada con respecto al orden propugnado de acuerdo con el procedimiento de esta in
5 vención, contenía 6,2% en peso de hidrocarburos C_9 y más pesados. El producto de alquilato obtenido por los procedimientos convencionales de los Ejemplos V y VI se analizó también, y se encontró que contenía 5% en peso de hidrocarburos C_9 y más pesados, Así pues, es
10 evidente que el procedimiento de la invención proporciona un método para la obtención de un producto de alquilato que tiene un punto final de ebullición sustancialmente inferior a los puntos finales de los alquilatos obtenidos utilizando procedimientos de la técnica anterior y otros procedimientos de alcoholación.
15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 7 de Julio de 1972, bajo el número 269.907, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto
20 sobre Propiedad Industrial.

25

2.7.73

416672



REIVINDICACIONES

1ª.- Un procedimiento para la obtención de un pro
5 ducto de reacción de alcoholación a partir de una sustancia
reaccionante de isoparafina, una sustancia reaccionante ole
fínica más ligera y una sustancia reaccionante olefínica más
pesada que comprende las etapas de: (a) poner en contacto
10 dicha sustancia reaccionante isoparafínica y dicha sustan-
cia reaccionante olefínica más ligera con un primer catali-
zador de alcoholación en una primera zona de alcoholación
en unas primeras condiciones de alcoholación; (b) recuperar
de dicha primera zona de alcoholación una primera corrien-
te de hidrocarburos que comprende una porción de dicha sus-
15 tancia reaccionante isoparafínica y una porción de dicho
producto de reacción de alcoholación; (c) poner en contacto
dicha sustancia reaccionante olefínica más pesada y al me-
nos una porción de dicha primera corriente de hidrocarburos
con un segundo catalizador de alcoholación en una segunda
20 zona de alcoholación en unas segundas condiciones de alcohi-
lación; (d) recuperar de dicha segunda zona de alcoholación
una segunda corriente de hidrocarburos que comprende al me-
nos una porción de dicho producto de reacción de alcohi-
25 lación a partir de dicha segunda corriente de hidrocarburos.

22.6.73

ME

416672



2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha sustancia reaccionante olefínica más ligera comprende propileno.

5 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha sustancia reaccionante olefínica más pesada comprende butilenos.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho primer catalizador de alcoholación es un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno.

10 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho segundo catalizador de alcoholación es un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno.

15 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que dicho primer catalizador de alcoholación es un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno que contiene desde aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 99% en peso de fluoruro de hidrógeno y dichas primeras condiciones de alcoholación incluyen una temperatura de aproximadamente 16°C a aproximadamente 66°C.

20 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el que dicho segundo catalizador de alcoholación es un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno que contiene desde aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 95% en peso de fluoruro de hidrógeno, y dichas segundas condiciones de alcoholación incluyen una temperatura de aproxima

25

me

416672



damente -18°C a aproximadamente 43°C .

5 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que se recupera una corriente de recirculación isoparafínica de dicha segunda corriente de hidrocarburos y al menos una porción de dicha corriente de recirculación isoparafínica se introduce en dicha primera zona de alcoholación.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha sustancia reaccionante isoparafínica comprende isobutano.

10 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho primer catalizador de alcoholación se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico y un aluminosilicato cristalino catalíticamente activo para la alcoholación de isoparafina-olefina.

15 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho segundo catalizador de alcoholación se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico y un aluminosilicato cristalino catalíticamente activo para la alcoholación de isoparafina-olefina.

20 12ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en el que dichas primeras condiciones de alcoholación incluyen una temperatura de aproximadamente 24°C a aproximadamente 49°C , y dicho primer catalizador de alcoholación contiene de aproximadamente 85% en peso a aproximadamente 99% en peso de fluoruro de hidrógeno.

25

22.6.73

me

416672

-6



13ª.- El procedimiento de la reivindicación
7ª, en el que dichas segundas condiciones de alcoholación incluyen una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 38°C, y dicho segundo catalizador de alcoholación contiene de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 95% en peso de fluoruro de hidrógeno.

14ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PRODUCTO DE REACCION DE ALCOHILACION.

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.

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

Madrid,

-6 JUL 1973

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder

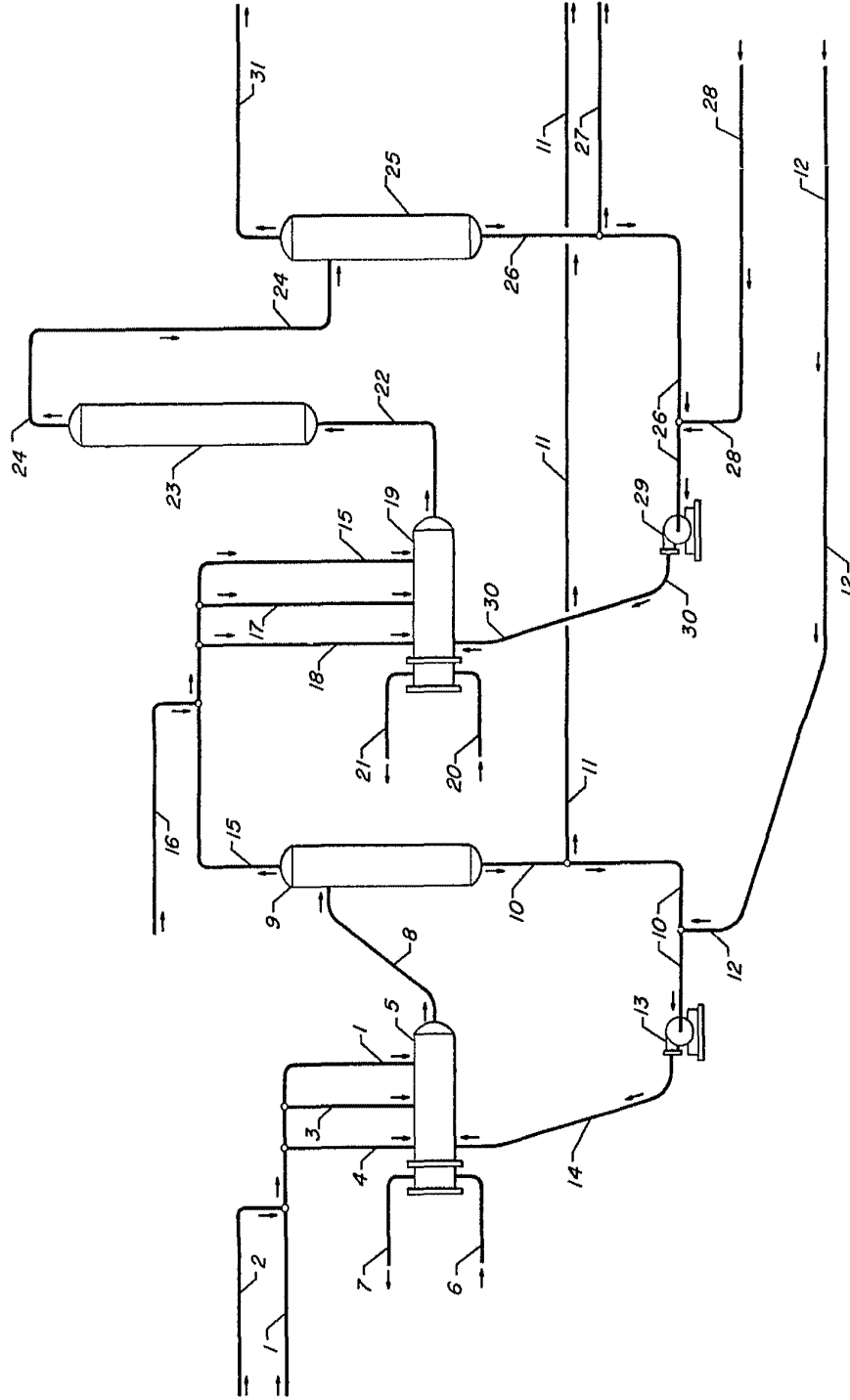
M/E

2.7.73
MCM



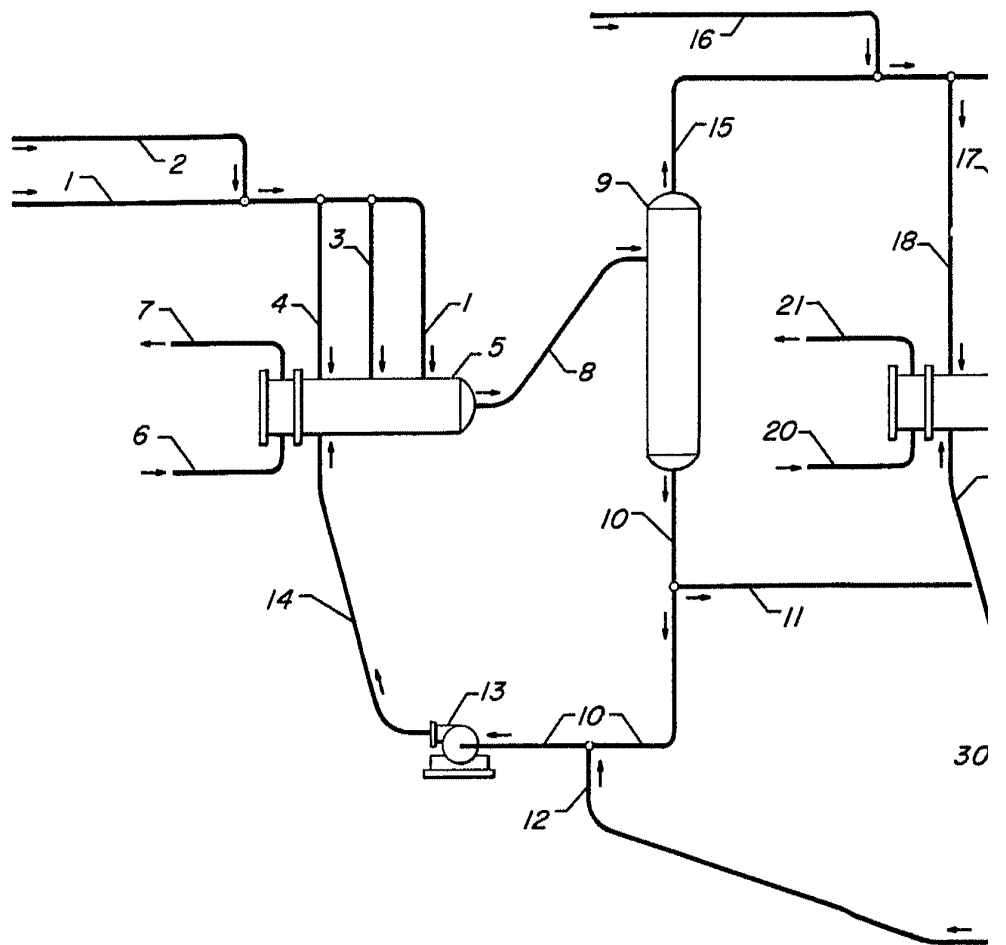
416672

416672



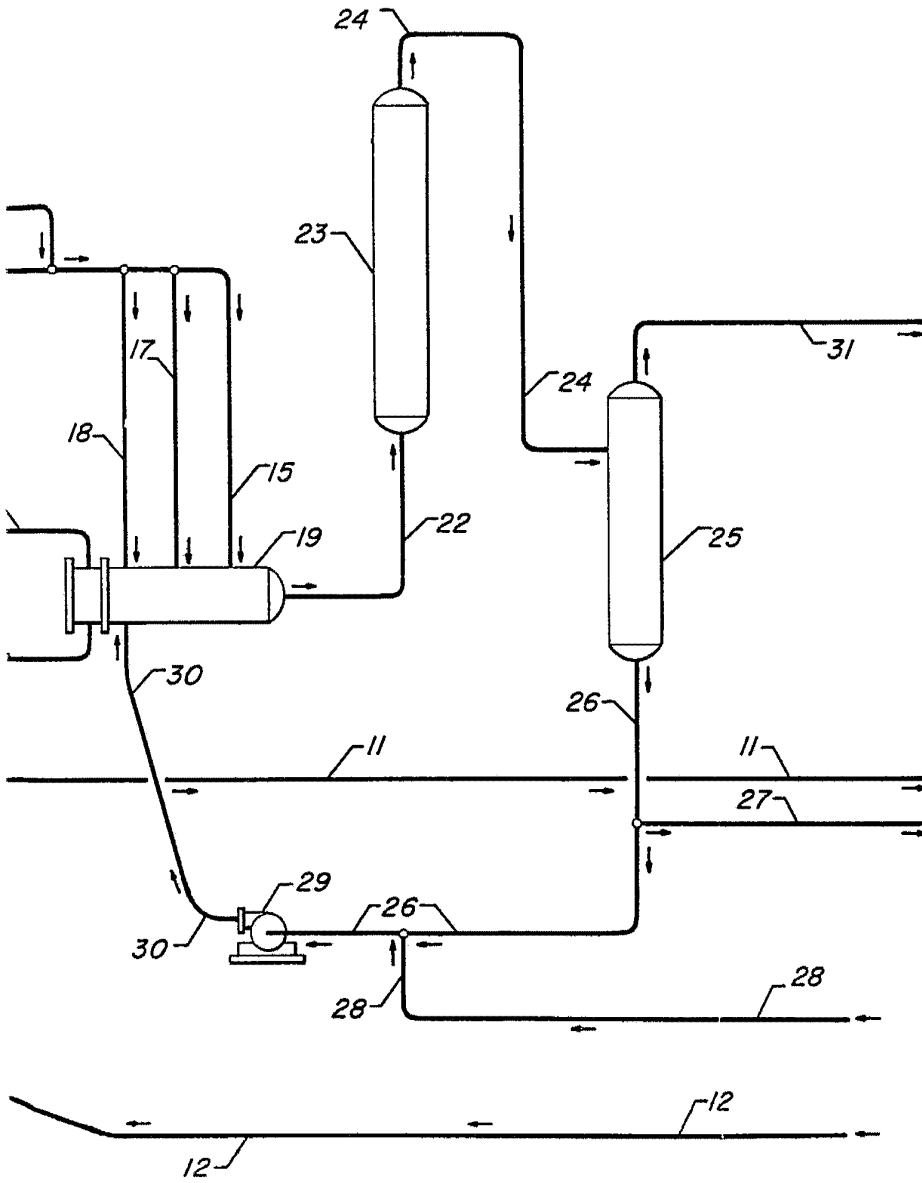
AM

416672





416672



Alid