

Int. Cl.ª C10G; C07C



T.E. 16-9-75 P - 55.751
Case 1548

Memoria descriptiva

420276

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 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 METODO PARA SEPARAR COMPONENTES DEL EFLUENTE
HIDROCARBONADO PROCEDENTE DE UNA ZONA DE REACCION
DE ALCOHILACION" (Clase Internacional C10g)

420276



P - 55.751

Case 1548

Este invento se refiere a un método para separar componentes del efluente hidrocarbonado procedente de una zona de reacción de alcoholación de olefinas con IC4 (isobutano) para recuperar una corriente de IC4 relativamente puro. Este invento también se refiere a un método para separar hidrocarburos a presiones relativamente bajas y con pequeñas necesidades de servicios, al mismo tiempo que proporciona una excelente separación de hidrocarburos.

La alcoholación de isoparafinas con olefinas empleando catalizadores de acción ácida tales como el fluoruro de hidrógeno o el ácido sulfúrico es bien conocida para la producción de combustibles para motor de alto índice de octano. Típicamente, los reaccionantes isoparafínicos y olefínicos se ponen en contacto con el catalizador en un reactor de alcoholación. La isoparafina, generalmente el IC4, se hace reaccionar generalmente con una mezcla de isómeros de =C4 (buteno) o una mezcla de isómeros de =C3 (propileno) y =C4 para proporcionar un producto de reacción que consiste en isoparafinas de C5 a C9. Los productos de C5 y más pesados son denominados alcoholato. Usualmente el efluente de un reactor de alcoholación, que comprende catalizador, reaccionantes no consumidos y alcoholato, se deja sedimentar para formar una fase catalítica y una fase hidrocarbonada. La fase catalítica se devuelve generalmente al reactor, mientras que la fase hidrocarbonada se trata adi-

420276



cionalmente para separar el alcoholato de los otros hidro-
carburos. Se emplea usualmente un gran exceso molar de IC4,
de modo que la fase hidrocarbonada procedente de la zona de
reacción contenga grandes cantidades de IC4 que deben recu-
5 perarse y recircularse para la economía de la operación. En
las unidades comerciales, parte de C3 (propano) se carga in-
variablemente al reactor, con las alimentaciones de IC4 y
olefinas. Algo de C3 también se genera durante la reacción
de alcoholación, particularmente cuando el =C3 se incluye
10 en la alimentación olefínica para la zona de alcoholación.
El C3 cargado o el producido en la zona de alcoholación de-
be separarse del IC4 de recirculación para impedir la acu-
mulación de C3 en el sistema. Típicamente, el efluente hi-
drocarbonado procedente de la zona de reacción de alcohola-
15 ción ha sido cargado en un fraccionador conocido como
desisobutanizador o isoseparador. El IC4 se recupera en los
vapores de cabeza y el alcoholato se separa en las fraccio-
nes de fondo. En una variación, el C3 se retira como frac-
ción de cabeza, el IC4 se retira como corte lateral y el
20 alcoholato se retira como fracción de fondos. En esta va-
riación el fraccionador debe ser diseñado casi invariable-
mente para operar a una presión superior a aproximadamente
15 atmósferas, que necesita gastos e inconvenientes en la
fabricación y funcionamiento del fraccionador. Otros esque-
25 mas han enseñado que una corriente de C3 e IC4 puede sepa-

420276



rarse por la cabeza del isoseparador, parcialmente condensadas para licuar IC4, y el IC4 licuado se combina con una fracción de corte lateral de IC4. Aunque el isoseparador puede funcionar a una presión razonable en tal esquema, el
5 costo y complicación de tal esquema son excesivos.

Por consiguiente, un objeto de este invento es crear un método para recuperar IC4 del efluente procedente de una zona de alcoholación para ser utilizado de nuevo en dicha zona. Todavía otro objeto es proporcionar un método
10 para separar hidrocarburos a condiciones de separación relativamente suaves y con necesidades de consumo energético relativamente pequeñas.

Por consiguiente, el presente invento proporciona: un método para separar componentes del efluente hidrocarbonado procedente de una zona de reacción de alcoholación, en la cual el isobutano se alcohola con un reactivo olefínico en presencia de un catalizador, método que comprende las etapas de:

(a) separar el catalizador de dicho efluente hidrocarbonado;
20

(b) introducir dicho efluente hidrocarbonado en un fraccionador que comprende una sección de enriquecimiento superior y una sección de fraccionamiento inferior, siendo mantenido dicho recipiente a una presión menor de aproximadamente 15 atmósferas;
25

420276



(c) retirar de dicha sección de enriquecimiento superior una fracción de cabeza que comprende isobutano y menos de aproximadamente 50% en moles de propano;

5 (d) retirar de dicho fraccionador una fracción de corte lateral de isobutano que contiene menos de aproximadamente 8 por ciento en moles de propano, siendo dicha fracción de isobutano retirada como fase vapor en un sitio por debajo del sitio de introducción de dicho efluente;

10 (e) retirar de dicho fraccionador una fracción de corte lateral de butano normal sustancialmente puro por debajo de dicho sitio de retirada de dicha fracción de corte lateral de isobutano;

15 (f) hacer hervir de nuevo dicho efluente hidrocarbonado en dicha zona de fraccionamiento utilizando medios de re-ebullición intermedios situados en dicha sección de fraccionamiento inferior;

(g) retirar de dicho fraccionador una fracción de fondo que comprende alcoholato;

20 (h) condensar al menos una parte de dicha fracción de cabeza para proporcionar una corriente líquida de cabeza; e,

25 (i) introducir al menos una parte de dicha corriente líquida de cabeza en dicho fraccionador en un sitio por encima de dicho sitio de introducción de dicho efluente.

420276



De la siguiente descripción detallada serán evidentes realizaciones adicionales y ventajas del presente invento.

5 La descripción del presente invento está limitada a una realización preferida para el manejo del efluente procedente de una zona convencional de reacción de alcoholicación de olefina con isobutano.

10 Pueden emplearse las condiciones de reacción de alcoholilación convencionales de temperatura, presión, relación de IC4 a olefina y relación de catalizador a hidrocarburo. La alcoholilación de IC4 con =C3, =C4, y amilenos puede ocurrir a temperaturas de aproximadamente -18 a 93°C, preferiblemente a aproximadamente 24 a 52°C, a presiones suficientes para mantener la fase líquida, y a relaciones
15 molares de IC4 a olefina de aproximadamente 5:1 a 20:1, preferiblemente aproximadamente 10:1 a 15:1. La relación en volumen de catalizador a hidrocarburos en la zona de reacción puede ser aproximadamente 0,5:1 a 10:1. Cuando el catalizador de alcoholilación es HF (fluoruro de hidrógeno) el
20 ácido debe tener menos de aproximadamente 5% en peso de agua y comprende al menos aproximadamente 65% en peso de ácido valorable.

25 Con referencia al dibujo, el efluente hidrocarbunado procedente de una zona de alcoholilación de IC4-olefina, sustancialmente exento de HF, se carga en un fracciona

420276



dor 2 a través de la tubería 1. El efluente hidrocarbonado, que comprende C3, NC4 (n-butano), IC4, y alcoholato de C5+, se introduce en el fraccionador 2 a una temperatura de aproximadamente 27 a 54°C. El fraccionador 2 trabaja a una presión menor de aproximadamente 15 atmósferas absolutas, preferiblemente a aproximadamente 10,5 a 13,3 atmósferas con una temperatura de los vapores de cabeza de aproximadamente 49 a 60°C y una temperatura de las fracciones de fondo de aproximadamente 149 a 188°C, dependiendo del grado de desbutanización deseado. A presiones superiores a 15 atmósferas, la separación satisfactoria del alcoholato, NC4, IC4 y C3 se hace difícil. El presente invento permite el funcionamiento del fraccionador 2 a presiones bajas, mejorando la volatilidad relativa de los diversos componentes y reduciendo las necesidades de consumo de calor en el fraccionador 2. El fraccionador 2 puede ser, por ejemplo, un fraccionador usual, y preferiblemente comprende una sección de enriquecimiento superior y una sección de fraccionamiento inferior. Preferiblemente la sección superior es más corta y de menor área de la sección transversal que la sección inferior. Tanto la sección superior como la inferior contienen preferiblemente platos convencionales o secciones de tabiques horizontales para proporcionar la separación adecuada de los hidrocarburos. Preferiblemente, el efluente de la reacción de alcoholación procedente de

420276



la tubería 1 se carga en el fraccionador 2 en la unión de las secciones de enriquecimiento y fraccionamiento o cerca de dicha unión, y preferiblemente en el extremo superior de la sección de fraccionamiento inferior. Una fracción de

5 corte lateral, que comprende principalmente IC4 y que contiene al menos aproximadamente 50% en peso de los componentes cargados a través de la tubería 1 que se encuentra en fase vapor en las condiciones del fraccionador 2, es retirada en un punto o sitio en el punto de alimentación de

10 la columna o por debajo de dicho punto. La fracción de corte lateral de IC4 se retira a través de la tubería 3, preferiblemente a aproximadamente 66 a 93°C en forma de fase de vapor. La corriente de la tubería 3 contiene menos de

15 aproximadamente 8% en moles de C3 y está sustancialmente exenta de HF. La corriente de IC4 en la tubería 3 entra en el condensador 4 en donde es enfriada y licuada. El fraccionador 2 contiene medios de reebullición intermedios situados en la sección inferior. Los diversos medios de

20 reebullición intermedios adecuados son bien conocidos para los expertos en la técnica, incluyendo los de tipo tanto externo como interno. Uno de los medios de reebullición interna adecuado está descrito en el dibujo. El fluido de reebullición calentado, por ejemplo, vapor de agua o aceite caliente, entra en el fraccionador 2 a través de la

25 tubería 5 para intercambio de calor indirecto con los hidro

420276



carburos de ella. El fluido de reebullición enfriado es re-
tirado a través de la tubería 6. Una ventaja principal del
presente invento es el tipo de energía calorífica que pue-
de usarse en el rehervidor intermedio. El fluido de reebu-
5 llición calentado puede ser una fuente de calor de tempera-
tura baja o de grado bajo. Tales fuentes de calor de bajo
grado son usuales en las refinerías, y una amplia variedad
de tales fuentes son bien conocidas por los expertos en la
técnica. Previamente, tales fuentes energéticas de grado
10 bajo no han sido utilizables para fines de reebullición,
tal como se describen en esta memoria, debido a que se re-
queriría para la reebullición una energía de alta tempera-
tura. Debido a la combinación única del presente invento,
el empleo de tal energía de bajo grado es ahora posible.
15 El fluido de reebullición de bajo grado, por ejemplo, va-
por de agua, se hace pasar al fraccionador 2 a través de
la tubería 5, preferiblemente a una temperatura comprendi-
da entre aproximadamente 99 y 149°C, aunque pueden utili-
zarse fluidos de temperatura más elevada con los consi-
20 guientes ahorros en las necesidades de superficie del reher-
vidor. El fluido de reebullición enfriado se descarga por
la tubería 6, preferiblemente a una temperatura de aproxi-
madamente 93 a 116°C. Una fracción de corte lateral de NC4
se retira del fraccionador 2 en un punto por debajo del si-
25 tío de los medios de reebullición anteriormente descritos.



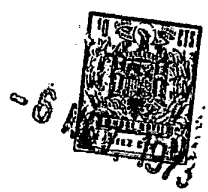
420276

Haciendo esto, es posible retirar una corriente de NC4 sustancialmente puro del fraccionador 2, La técnica anterior ha empleado convencionalmente un rectificador de NC4 para proporcionar una corriente de NC4 sustancialmente puro. El
5 presente método elimina tales operaciones extrañas, proporcionando un procedimiento económicamente superior. La fracción de corte lateral de NC4 se separa del fraccionador 2 a una temperatura de aproximadamente 88 a 99°C a través de la tubería 7. Una fracción de fondos se descarga desde el
10 fraccionador 2 a una temperatura de aproximadamente 149 a 188°C a través de la tubería 8. La fracción de fondos comprende C5 e hidrocarburos más pesados, en esta memoria descriptiva denominados alcohilato, y está sustancialmente exenta de NC4, eliminando la necesidad de desbutanizar comúnmente requerida en los métodos de separación de la técnica anterior. La fracción de fondos de la tubería 8 se divide, una parte que pasa por la tubería 9 es retirada como producto alcohilato mientras que el resto pasa por
15 la tubería 10 a través del calentador calentado por combustión 11. Los hidrocarburos son calentados en el calentador 11 hasta aproximadamente 177 a 232°C, Los hidrocarburos calentados son retirados del calentador 11 a través de la tubería 12 hasta el fraccionador 2. La fracción de fondos calentadas se reintroduce en el fraccionador 2 en
20 un punto situado por debajo del punto de retirada del NC4,

420276



tubería 7. Debido a la reebullición intermedia, la carga ca
lentada del rehervidor de fondos es más pequeña que en los
métodos de la técnica anterior. Se retira una fracción de
cabeza desde la parte superior del fraccionador 2 a una tem
5 peratura de aproximadamente 43 a 60°C. La fracción de cabe
za contiene menos de aproximadamente 50, preferiblemente
menos de aproximadamente 35% en moles de C3. Pueden conse
guirse excelentes resultados manteniendo la concentración
del C3 en la fracción de cabeza en aproximadamente 25% en
10 moles, y retirando la fracción de cabeza a una temperatura
de aproximadamente 54°C. La fracción de cabeza comprende
C3, IC4 y en la realización preferida descrita en esta me
moria descriptiva, algo de HF. Por ejemplo, la fracción de
cabeza puede contener aproximadamente 60% en moles de IC4,
15 25% en moles de C3 y 15% en moles de HF. La fracción de
cabeza pasa a través de la tubería 13 al condensador 14,
en donde la fracción de cabeza se condensa completamente
a estado líquido, por ejemplo, por enfriamiento a aproxi
madamente 38°C. Este líquido se retira del condensador 14
20 a través de la tubería 15 hasta el sedimentador 16. En el
sedimentador 16, el HF decanta en una fase líquida, sepa
rada, inferior para retirar por la tubería 17 hasta una zo
na de reacción de alcoholación convencional, si se desea.
Los líquidos existentes en el sedimentador 16, después de
25 retirar una fase de HF, si se requiere, son retirados a



420276

través de la tubería 18, hechos pasar por la bomba 19 y car-
gados en la tubería 20. El líquido existente en la tubería
20 se divide en dos porciones. Una porción se hace pasar a
través de la tubería 21 hasta el fraccionador 2 cerca de
5 la parte superior de la sección superior. La temperatura
del líquido en la tubería 21 es aproximadamente 27 a 49°C,
preferiblemente aproximadamente 38°C. Este líquido actúa
como reflujo. La cantidad de reflujo en la tubería 21 de-
be ser suficiente para proporcionar la operación óptima,
10 empleando, por ejemplo, platos convencionales que pueden
disponerse en la sección de enriquecimiento. El líquido
restante en la tubería 20 pasa a través de la tubería 22
hasta el calentador 23 y se calienta a aproximadamente
71°C. El líquido calentado se retira por la tubería 24 has-
15 ta el fraccionador de propano 25, donde se separa el IC4
del C3 y HF. El fraccionador 25 incluye medios de reebu-
llición 26. Una corriente de fondos, que comprende IC4
se retira a través de la tubería 27 a una temperatura de
aproximadamente 93 a 116°C y se enfría por medios de inter-
20 cambio de calor no mostrados. El IC4 licuado procedente del
condensador 4 se retira a través de la tubería 28. Las co-
rrientes de IC4 líquidas en las tuberías 27 y 28 se combi-
nan en la tubería 29. El IC4 de la tubería 29 puede, si se
desea, ser convenientemente recirculado hasta una zona de
25 reacción de alcoholación convencional. Alternativamente, el

420276



IC4 de las tuberías 27 ó 28 puede utilizarse para otros fi
nes. Por ejemplo una parte de los hidrocarburos de temperar
tura relativamente elevada de la tubería 27 pueden emplears
se en un esquema de regeneración de HF usual.

5 En el fraccionador de propano 25, mantenido a una
presión de aproximadamente 21,4 a 24,8 atmósferas, se retir
ra una corriente de cabeza que comprende C3 y HF a través
de la tubería 30 a una temperatura de aproximadamente 52 a
66°C y se hace pasar a través de la tubería 31 hasta el
10 condensador 32, en donde la corriente de cabeza se enfría
hasta aproximadamente 38°C y se licúa. La corriente enfriad
da se retira a través de la tubería 33 hasta el decantador
34. En el decantador 34, el HF forma una fase separada que
se retira por la tubería 35 y, si se desea, puede cargars
15 se en una zona de reacción de alcoholación convencional.
El C3 licuado y el HF se retiran del sedimentador 34 por
la tubería 36 y se dividen en dos porciones. Una porción
pasa por la tubería 37 hasta el fraccionador 25 de C3. La
otra porción pasa por la tubería 38 hasta el separador 39
20 de HF, que está equipado con medios de reebullición 40.
Una mezcla de HF y C3 se retira por cabeza del separador
39 a través de la tubería 41 en donde se combina con la
fracción de cabeza del fraccionador 25. Una corriente de
fondos que comprende C3 sustancialmente puros se retira
25 del separador 39 por la tubería 42 y se recupera como pro

420276



ducto secundario del procedimiento de alcoholación.

Puede verse de lo anterior que el presente inven
to crea un nuevo y eficaz método para separar componentes
del efluente hidrocarbonado procedente de una zona de al-
coholación proporcionando alcoholato, NC4, IC4 y C3. Par-
5 te del equipo usual necesario para el método no ha sido
descrito, pero será evidente para los expertos en la técni
ca, tanto su disposición en el esquema de separación como
su funcionamiento.



420276

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen
en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método para separar componentes del efluen-
te hidrocarbonado procedente de una zona de reacción de al-
coholación en la cual se alcohola isobutano con un reaccionan-
te olefínico en presencia de un catalizador, método que com-
prende las etapas de: (a) separar catalizador de dicho efluen-
te hidrocarbonado; (b) introducir dicho efluente hidrocarbo-
nado en un fraccionador que comprende una sección de enrique-
15 cimiento superior, y una sección de fraccionamiento inferior,
siendo mantenido dicho recipiente a una presión menor de apro-
ximadamente 15 atmósferas; (c) retirar de dicha sección de
enriquecimiento superior una fracción de cabeza que comprende
isobutano y menos de aproximadamente 50% en moles de propa-
20 no; (d) retirar de dicho fraccionador una fracción de corte
lateral de isobutano que comprende menos de aproximadamente
8% en moles de propano, siendo dicha fracción de isobutano re-
tirada como fase vapor en un sitio por debajo del sitio en el
que se introduce dicho efluente; (e) retirar de dicho fraccio-
25 nador una fracción de corte lateral de butano sustancialmente

Reg

30.10.73

420276



puro por debajo de dicho sitio en el que se introduce dicha fracción de corte lateral de isobutano; (f) hacer hervir de nuevo el efluente hidrocarbonado en dicha zona de fraccionamiento utilizando medios de reebullición intermedios situados en dicha sección de fraccionamiento inferior; (g) retirar de dicho fraccionador una fracción de fondos que comprende alcoholato; (h) condensar al menos parte de dicha fracción de cabeza para proporcionar una corriente líquida de cabeza; e (i) introducir al menos una parte de dicha corriente líquida de cabeza en dicho fraccionador en un sitio por encima de dicho sitio en el que se introduce dicho efluente.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en donde dicho efluente se introduce en el extremo superior de dicha sección de fraccionamiento, y al menos una parte de dicha corriente líquida de cabeza se introduce en dicha sección de enriquecimiento.

3ª.- Método según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en donde una parte de dicha corriente líquida de cabeza se fracciona para proporcionar una corriente de isobutano y una corriente de propano y al menos una parte de dicha corriente de isobutano y al menos una parte de dicha fracción de corte lateral de isobutano se introduce en dicha zona de reacción de alcoholación.

4ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en donde dicho reaccionante olefínico es un hi-

Dez

420276



drocarburo monoolefínico que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 átomos de carbono por molécula.

5 5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª o 4ª, en donde la presión en dicho fraccionador se mantiene a una presión de aproximadamente 10,5 a 13,3 atmósferas.

6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en donde el catalizador comprende ácido fluorhídrico.

10 7ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en donde el catalizador comprende ácido sulfúrico.

15 8ª.- Un método para separar componentes del efluente hidrocarbonado procedente de una zona de reacción de alcohilación.

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

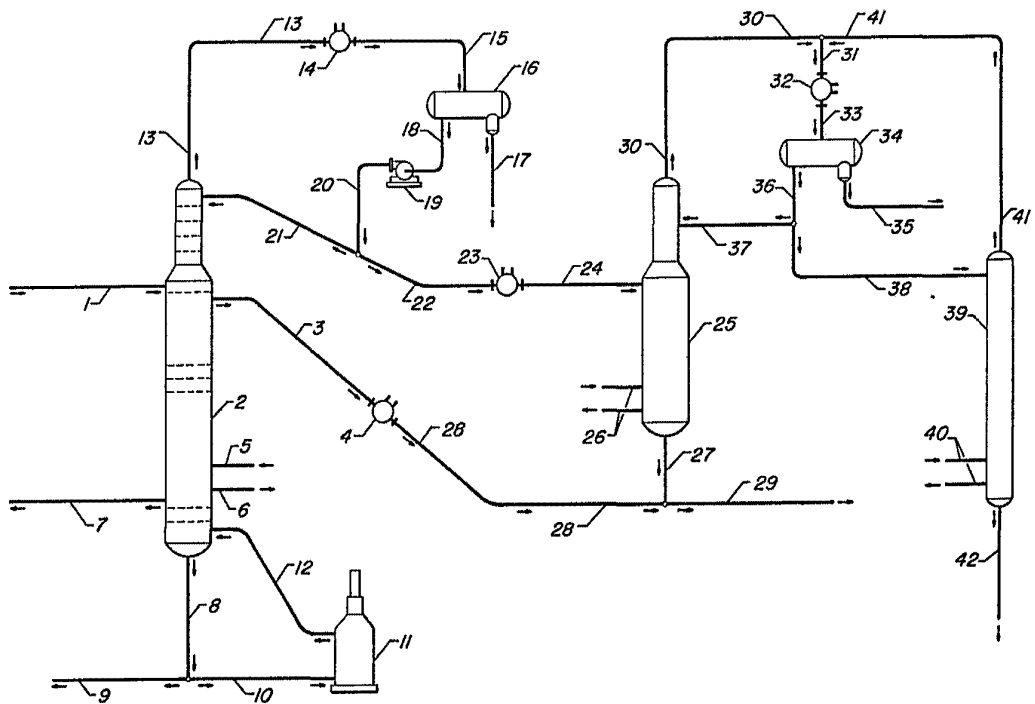
20 Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 6 NOV. 1973
P.A. Alberto de Elizaburu
Per Poder.

De

30.10.73
AMC/

420276 - 6



Alberto de Elizaburu
Por Pedate