

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
			8-8-74

PATENTE DE INVENCION

P.- 58.237
Case 1586

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO DE REACCION DE ALCOHILACION A PARTIR DE UNA ISOPARAFINA Y UNA MONOCLEFINA"

71 SOLICITANTE (S)
UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois 60016, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Robert Francis Anderson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ



P - 58.237

Case 1586

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de un producto de reacción de alcoholación a partir de isobutano y una olefina C_3-C_5 utilizando un catalizador de alcoholación a base de fluoruro de hidrógeno. Es te invento se refiere también a un procedimiento de alcoholación mejorado para proporcionar componentes de combustibles hidrocarbonados para motores.

La alcoholación de hidrocarburos isoparafínicos tales como isobutano, isopentano y similares, con hidrocarburos olefínicos tales como propileno, butilenos, amilenos, y con compuestos que actúan como olefinas, tales como halogenuros de alcoholo C_3-C_5 , utilizando fluoruro de hidrógeno en calidad de catalizador, es bien conocida como un método comercialmente importante para producir hidrocarburos del margen de ebullición de la gasolina. Los hidrocarburos C_5-C_{10} normalmente producidos por la reacción de alcoholación de isoparafina-olefina son denominados "alcoholatos". Los alcoholatos son particularmente útiles como una materia prima para mezclar con combustibles para motores debido a sus elevados índices de octano, de motor y Research. Pueden ser utilizados para mejorar el índice de octano global de reservas de gasolina para satisfacer las exigencias de los modernos motores para automóviles. Los componentes de combustible alcoholatos de elevado índice de octano son particularmente importantes para producir combustibles para moto



res con suficiente calidad cuando se desea no emplear compuestos de alcohol-plomo en el combustible para motores con el fin de satisfacer las exigencias de índice de octano.

Una meta continua en la técnica de la alcoholilación consiste en crear un procedimiento de alcoholilación catalizado con fluoruro de hidrógeno que sea más económico que los procedimientos de alcoholilación convencionales y sea capaz de proporcionar un producto alcoholilato que tenga índices de octano de motor y Research mayores que lo que es posible utilizando procedimientos convencionales.

Generalmente, los procedimientos comerciales de alcoholilación de isoparafina-olefina emplean isobutano como reaccionante isoparafínico, y utilizan propileno, butilenos, amilenos, o mezclas de los mismos como agente que actúa como olefina. El isobutano y la olefina son puestos en contacto típicamente con catalizadores a base de fluoruro de hidrógeno en un reactor de alcoholilación y son mezclados para formar una emulsión o mezcla de reacción de alcoholilación. Después de que está sustancialmente completa la reacción de alcoholilación entre el isobutano y la olefina, la mezcla de reacción de hidrocarburos y catalizador es retirada del reactor y dejada sedimentar con el fin de separar fases inmiscibles de hidrocarburos y de catalizador. En la fase de catalizador de fluoruro de hidrógeno separada de este modo es recirculada al reactor para utilización catali



5 tica ulterior. La fase hidrocarbonada producida por la operación de sedimentación es tratada ulteriormente, normalmente por fraccionamiento, para recuperar el producto alcoholato y para separar isobutano no consumido para su utilización ulterior en el reactor de alcoholación mediante recirculación de la etapa de fraccionamiento.

10 Se ha encontrado que es necesario mantener la temperatura del reactor, las cantidades relativas de catalizador y de hidrocarburos que se han cargado, la concentración del catalizador, y otras condiciones de tratamiento dentro de estrechos márgenes con el fin de proporcionar un producto alcoholato de alta calidad. Una proporción molar de isobutano a olefina dentro de la alimentación hidrocarbonada al reactor de alcoholación, de aproximadamente 10:1 o más, es una condición
15 esencial para la producción de un alcoholato de elevado índice de octano en una alcoholación catalizada con fluoruro de hidrógeno. La proporción molar de isobutano a olefina en alimentación hidrocarbonada a un reactor de alcoholación se denomina convencionalmente la proporción molar "externa" de isobutano/olefina. La proporción molar externa de isobutano/olefina
20 ha de ser distinguida de la proporción molar de isobutano a olefina en la mezcla de reacción de alcoholación formada dentro del reactor de alcoholación, que convencionalmente es denominada la proporción molar "interna" de isoparafina/olefina.
25 En procedimientos de alcoholación que utilizan un catalizador



F-8 APR 1974

a base de fluoruro de hidrógeno, la calidad del producto
alcoholato es mejorada sustancialmente mediante aumento de
la proporción molar externa de isobutano/olefina pero no es
mejorada mediante aumento de la proporción molar interna de
5 isobutano/olefina. Esto es, sólo la proporción de isobutano
a olefina en la alimentación hidrocarbonada al reactor de al-
coholación es importante para proporcionar un producto con
elevado índice de octano en operaciones catalizadas con fluo-
ruro de hidrógeno, y no lo es la concentración de isobutano
10 en la mezcla de reacción dentro del reactor de alcoholación.
Ocurre lo contrario en el caso de la alcoholación con ácido
sulfúrico, en que la calidad del producto alcoholato es me-
jorada mediante una proporción molar interna de isobutano/
olefina aumentada, es decir una concentración mayor de iso-
15 butano en la mezcla de reacción dentro del reactor de alcoh-
lación. En procedimientos de alcoholación catalizados con
fluoruro de hidrógeno, se ha encontrado que es deseable em-
plear una proporción molar de isobutano/olefina lo más alta
que sea posible económicamente en la alimentación hidrocarbo-
20 nada al reactor, ya que de esta manera se mejora la calidad
del producto alcoholato. Esta mejora es ilustrada por el ín-
dice de octano acrecentado del producto alcoholato cuando se
utiliza una proporción molar externa de isobutano/olefina
más elevada. Por lo tanto, en operaciones convencionales,
25 una cantidad muy considerable de isobutano es hecha pasar

27.7.74



necesariamente, sin haber reaccionado, a través del reactor, y debe ser recirculada al reactor después de haber fraccionado la fase hidrocarbonada producida en el sedimentador. Este fraccionamiento de la fase hidrocarbonada sedimentada se lleva a cabo con el fin de separar el isobutano sin reaccionar en exceso desde el producto alcohilato de punto de ebullición más elevado. Correspondientemente, cantidades grandes de isobutano deben ser hechas pasar, sin haber reaccionado, a través de un reactor de alcohilación y del sedimentador, y deben ser separadas del producto alcohilato por fraccionamiento en una operación convencional de alcohilación con fluoruro de hidrógeno. Esta operación requerida de fraccionamiento necesita la utilización de equipos de fraccionamiento de gran capacidad con elevado consumo de energía con el fin de evaporar el isobutano para separarlo desde el alcohilato, más pesado. La técnica anterior ha intentado aliviar el problema provocado por las grandes exigencias de isobutano haciendo circular, por ejemplo, una emulsión (mezcla de reacción de alcohilación) de catalizador de fluoruro de hidrógeno, isobutano y productos de reacción de modo continuo a través del reactor de alcohilación en un intento de utilizar el isobutano contenido en la mezcla de reacción con el fin de proporcionar una porción del isobutano en exceso necesario. Se ha encontrado que este método de aumentar la proporción molar de isobutano/olefina es útil en procedimientos

27.7.74



de alcoholación catalizados con ácido sulfúrico, ya que se
aumenta la calidad del producto alcoholato, en operaciones
con ácido sulfúrico, cuando la proporción molar interna de
isobutano/olefina es aumentada elevando la concentración de
5 isoparafina en la mezcla de reacción dentro del reactor de
alcoholación. En este tipo anterior de operación de alcoholación
con fluoruro de hidrógeno, una emulsión era retirada
desde un reactor de alcoholación y era cargada de retorno
dentro del reactor también junto con olefina de nueva aportación
10 e isoparafina de nueva aportación y recirculada. Una
modificación del sistema de circulación de emulsión se efectua
ba haciendo pasar la emulsión de mezcla de reacción de
catalizador a base de fluoruro de hidrógeno, isoparafina y
productos de reacción desde una primera zona de alcoholación
15 a una segunda zona de alcoholación, en donde la emulsión era
puesta en contacto con alimentación olefínica de nueva aportación
y se producía alcoholación adicional. Estos intentos
anteriores de proporcionar una elevada proporción molar interna
de isoparafina/olefina en el reactor de alcoholación
20 mediante esquemas de tratamiento análogos a los utilizados
en la alcoholación con ácido sulfúrico no fueron capaces de
proporcionar ningún aumento de la calidad del producto alcoholato
en procedimientos catalizados con fluoruro de hidrógeno, y generalmente
han sido abandonados en operaciones comerciales. Se ha encontrado
25 que la calidad del producto al-

cohilato es una alcoholación catalizada con fluoruro de hidrógeno es mejorada sólo cuando la proporción molar externa de isobutano/olefina es aumentada, y que la calidad del producto no es mejorada aumentando la proporción molar interna de isobutano/olefina. Se ha encontrado por lo tanto que las condiciones necesarias para una realización satisfactoria de un procedimiento de alcoholación catalizado con fluoruro de hidrógeno no son análogas, a este respecto, a las condiciones requeridas para una realización satisfactoria de un procedimiento de alcoholación con ácido sulfúrico. Por lo tanto, todavía aparecen considerables gastos y dificultades en operaciones comerciales catalizadas con fluoruro de hidrógeno en un intento de proporcionar la proporción molar externa de isobutano/olefina que es requerida en la alimentación hidrocarbonada al reactor de alcoholación. La proporción molar externa de isobutano/olefina elevada, que se requiere, utilizada en operaciones convencionales necesita un caudal de paso, la separación y la recirculación de cantidades excesivas de isobutano en el sistema de alcoholación convencional. Este problema es aliviado sustancialmente mediante el procedimiento del presente invento.

La técnica anterior ha intentado utilizar reactores de alcoholación múltiples por una variedad de razones, pero jamás con el fin de obtener una mayor proporción molar de isoparafina/olefina en la alimentación al reactor de al-



- 8 1974

cohilación de la manera que se considera por el presente in
vento. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos
2.256.880 enseña la utilización de varios reactores y sedi-
mentadores en un procedimiento para la alcoholación cataliza-
5 da con ácido sulfúrico de isoparafina con olefinas. Las fa-
ses hidrocarbonadas sedimentadas que se han recuperado de
cada sistema de reactor y sedimentador son sometidas a des-
tilación súbita entre etapas sucesivas con el fin de separar
vapor de isoparafina desde el producto de reacción de alcohil-
10 lación, de punto de ebullición más elevado, que permanece
líquido en la separación por evaporación súbita. La isopara-
fina evaporada es subsiguientemente condensada y recircula-
da. Una porción del producto líquido de reacción de alcoholi-
cación puede ser hecha pasar a una subsiguiente etapa, pero
15 por lo menos una porción del líquido que queda después de
la destilación súbita entre etapas es hecho pasar directa-
mente a fraccionamiento con el fin de recuperar el producto.
Se consideran también en la patente antes citada la evita-
ción de una acumulación de productos de reacción de alcoholi-
20 lación en los reactores y la utilización de proporciones mo-
lares de isoparafina/olefina extremadamente bajas dentro
de la zona de reacción de alcoholación, contrariamente a los
métodos utilizados en el procedimiento del presente invento
que utiliza catalizador a base de fluoruro de hidrógeno. La
25 patente de los Estados Unidos 2.820.073 enseña también la

utilización de reactores de alcoholación y de sedimentadores múltiples en una alcoholación de isoparafina-olefina, pero utiliza fraccionadores entre cada etapa sucesiva con el fin de separar isoparafina no reaccionada existente en una fase hidrocarbonada sedimentada desde el producto de reacción de alcoholación en la fase hidrocarbonada sedimentada. La isoparafina separada de este modo es recuperada en forma de un vapor, es condensada, y es hecha pasar a una etapa subsiguiente. El producto de reacción es recuperado. La patente de los Estados Unidos 3.007.983 enseña la utilización de dos reactores y sedimentadores para la alcoholación de isoparafina-olefina. La fase hidrocarbonada sedimentada recuperada de cada etapa es sometida a destilación súbita con el fin de separar la isoparafina, en forma de un vapor, del producto de reacción de alcoholación de punto de ebullición más elevado, que permanece líquido. El vapor de isoparafina es condensado y hecho pasar a una etapa subsiguiente. El producto de reacción de alcoholación es recuperado en forma de un líquido. Las enseñanzas de la patente mencionada en último término se dirigen principalmente a una autorefrigeración en la alcoholación con ácido sulfúrico. La patente de los Estados Unidos 3.236.912 enseña la alcoholación de isobutano con propileno y butilenos en un primer sistema de reactor y sedimentador con el fin de producir un producto de reacción de alcoholación, y la



- 8

alcoholación de etileno con isobutano en un segundo sistema de reactor y sedimentador para producir un segundo producto de reacción de alcoholación. El reaccionante etileno es hecho pasar a través del primer sistema de reactor-sedimentador en mezcla con propileno, butilenos e isobutano, pero no es hecho reaccionar en el primer sistema. Cuando se desea recuperar el primer y el segundo productos de reacción de alcoholación en forma de mezcla, la fase hidrocarbonada sedimentada, que contiene etileno sin reaccionar, es recuperada del primer sistema de reactor-sedimentador, y es hecha pasar directamente al segundo sistema de reactor-sedimentador, en donde el etileno existente en la fase hidrocarbonada sedimentada es hecho reaccionar con isobutano. Puede ser posible hacer pasar etileno a través del primer sistema de reactor-sedimentador sin reacción de alcoholación del etileno, ya que el etileno no puede ser hecho reaccionar con una isoparafina para formar un producto de reacción de alcoholación utilizando catalizador de fluoruro de hidrógeno o catalizador de ácido sulfúrico. Evidentemente, si el etileno pudiera reaccionar para formar alcoholato en condiciones convencionales de alcoholación de propileno o de butilenos, dicho etileno reaccionaría en el primer sistema de reactor-sedimentador. Cuando el etileno es puesto en contacto con catalizador a base de fluoruro de hidrógeno en condiciones de alcoholación de propileno y de butilenos, forma fluoruro



de etilo estable, que es inerte con respecto a la reacción de alcoholación.

RESUMEN DEL INVENTO

5 Un objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento para alcoholar isobutano con olefinas C_3-C_5 utilizando un catalizador de alcoholación a base de fluoruro de hidrógeno.

10 Otro objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento de alcoholación catalizado con fluoruro de hidrógeno que produce un producto alcoholato que tiene una calidad superior y una utilidad superior como un componente para mezclar con combustibles para motores.

15 Otro objeto más del presente invento es proporcionar un método económico para aumentar la proporción molar externa de isoparafina/olefina en un procedimiento de alcoholación de isoparafina-olefina catalizado con fluoruro de hidrógeno.

20 Otro objeto más del presente invento es proporcionar un procedimiento de alcoholación de isoparafina-olefina catalizado con fluoruro de hidrógeno que tiene unas exigencias reducidas de fraccionamiento con el fin de separar el producto alcoholato desde isoparafina sin reaccionar que ha de ser recirculada al reactor de alcoholación.

25 En una forma de realización, el presente invento se refiere a un procedimiento para producir un producto de

27.7.74

-8
AGIL 1974

reacción de alcoholilación a partir de una isoparafina y una
monoolefina seleccionada de propileno, butilenos y anilenos,
que comprende las operaciones de: mezclar una primera porción
de la monoolefina con la isoparafina y poner en contacto la
5 primera mezcla hidrocarbonada resultante con una primera fa-
se de catalizador de alcoholilación a base de fluoruro de hi-
drógeno en una primera zona de reacción de alcoholilación en
condiciones de alcoholilación con fluoruro de hidrógeno para
formar una primera mezcla de reacción de alcoholilación; reti-
10 rar la primera mezcla de reacción de alcoholilación desde la
primera zona de reacción de alcoholilación, sedimentar la pri-
mera mezcla de reacción con el fin de proporcionar una pri-
mera fase hidrocarbonada sedimentada y la primera fase de
catalizador a base de fluoruro de hidrógeno, y recircular
15 la primera fase de catalizador a la primera zona de reac-
ción de alcoholilación; mezclar una segunda porción de la mo-
noolefina con al menos una porción de la primera fase hidro-
carbonada sedimentada y poner en contacto la segunda mezcla
hidrocarbonada resultante con una segunda fase de cataliza-
20 dor a base de fluoruro de hidrógeno en una segunda zona de
reacción de alcoholilación en condiciones de alcoholilación con
fluoruro de hidrógeno para formar una segunda mezcla de
reacción de alcoholilación; retirar la segunda mezcla de reac-
ción de alcoholilación desde la segunda zona de reacción de
25 alcoholilación, sedimentar la segunda mezcla de reacción con



el fin de proporcionar una segunda fase hidrocarbonada sedi-
mentada y la segunda fase de catalizador a base de fluoruro
de hidrógeno y recircular la segunda fase de catalizador a
la segunda zona de reacción de alcoholación; y fraccionar
5 la segunda fase hidrocarbonada sedimentada para proporcio-
nar una corriente de producto de punto de ebullición más
elevado y una corriente de isoparafina de punto de ebulli-
ción más bajo, recircular la corriente de isoparafina a la
primera zona de reacción de alcoholación, y recuperar el
10 producto de reacción de alcoholación desde la corriente
de producto.

Entre las ventajas más importantes del procedi-
miento de este invento, en comparación con las operaciones
de alcoholación de la técnica anterior, se encuentran las
15 ventajas que se derivan de una disminución sustancial en
la cantidad global en exceso de isobutano que se requiere
con relación a la cantidad de reaccionante de olefina uti-
lizado en la operación. Haciendo pasar la totalidad del iso-
butano pero sólo una porción de la olefina, en mezcla, den-
20 tro de un primer reactor de alcoholación, se requiere una
cantidad de isobutano sustancialmente menor en la primera
reacción de alcoholación catalizada con fluoruro de hidró-
geno con el fin de proporcionar un adecuado exceso molar
externo de isobutano con relación a la cantidad de olefina
25 utilizada. La fase hidrocarbonada sedimentada recuperada

27.7.74

- 8 AGO. 1974

del primer sedimentador es mezclada luego con una segunda
porción de la alimentación de olefina para formar una segun
da alimentación hidrocarbonada al reactor, que es cargada
a un segundo reactor de alcoholación y es puesta en contac-
5 to con una segunda fase de catalizador a base de fluoruro
de hidrógeno, con lo cual la misma cantidad relativamente
pequeña de isobutano es utilizada para proporcionar el desea
do exceso molar externo de isobutano tanto en la primera
alimentación hidrocarbonada como en la segunda alimentación
10 hidrocarbonada a los respectivos reactores de alcoholación.
La fase hidrocarbonada sedimentada recuperada del segundo
sedimentador es fraccionada luego con el fin de separar y
recircular isobutano no reaccionado al primer reactor, y
recuperar el producto de reacción de alcoholación deseado.
15 La cantidad de isobutano que debe ser separada de este modo
por fraccionamiento y recirculada es sustancialmente menor
que la que se encuentra en procedimientos convencionales
de alcoholación de isobutano-olefina catalizados con fluoru
ro de hidrógeno, que emplean la misma proporción molar ex-
20 terna de isobutano/olefina. Alternativamente, una cantidad
convencional de isobutano puede ser empleada en la alimen
tación al primer reactor de alcoholación, dando un producto
alcoholato con índice de octano más elevado que el que se
obtiene en operaciones convencionales de alcoholación. Por
25 el método del presente invento, isoparafina no reaccionada



5 contenida en toda la fase hidrocarbonada sedimentada recuperada del primer sistema de reactor-sedimentador es mezclada con una segunda porción de la materia prima de alimentación olefínica con el fin de proporcionar una elevada proporción molar externa de isobutano-olefina en la alimentación hidrocarbonada al segundo reactor de alcoholación. Esta segunda alimentación hidrocarbonada es puesta en contacto luego con una segunda fase de catalizador a base de fluoruro de hidrógeno en el segundo reactor. Cuando la segunda porción de la
10 alimentación olefínica es mezclada con la primera fase hidrocarbonada sedimentada fuera del segundo reactor y la mezcla resultante de materia prima de alimentación olefínica y fase hidrocarbonada sedimentada es cargada luego al segundo reactor, la proporción molar externa efectiva de isoparafina/olefina es aumentada sustancialmente, proporcionando un producto alcoholato de mayor calidad a partir del segundo reactor. Inversamente, los métodos de la técnica anterior, en los que se emplea isobutano en mezcla con catalizador de fluoruro de hidrógeno como una alimentación a zonas múltiples de alcoholación, no son capaces de proporcionar isobutano que actúe
15 para producir una elevada proporción molar externa de isoparafina/olefina en la alimentación al reactor, dando como resultado un producto alcoholato de baja calidad.

25 Otros objetos, realizaciones y ventajas del presente invento resultarán evidentes para los técnicos en la mate

- 8 160 1977



ria a partir de la siguiente descripción de los dibujos y de la descripción detallada del invento.

DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

5 Los dibujos anejos son una ilustración esquemática de una forma de realización preferida del procedimiento del presente invento. En la forma de realización particular que se especifica, el hidrocarburo susceptible de ser convertido en alcoholato es isobutano y la materia prima de alimenta-
10 ción olefínica es una mezcla de propileno y butilenos. El alcance del presente invento no está limitado a la forma de realización mostrada, sino que otros diversos reaccionantes y formas de realización serán evidentes para los técnicos en la materia a partir de la descripción que seguidamente se da.

15 Refiriéndose a los dibujos, una materia prima de alimentación para alcoholación de olefinas convencional es cargada de modo continuo a través del conducto 1 con un caudal de aproximadamente 300 moles/hora de propileno y 300 moles/hora de butilenos junto con menores cantidades de otros
20 hidrocarburos, convencionalmente presentes en una materia prima de alimentación olefínica comercial pero que no son necesarias para la realización del procedimiento, que incluyen 120 moles/hora de isobutano, 35 moles/hora de n-butano y 70 moles/hora de propano. La materia prima de alimentación
25 olefínica cargada de modo continuo en el conducto 1 es divi

10 25 40
- 8 AGO 1974

dida en dos corrientes de igual volumen que son hechas pasar a los conductos 2 y 3 respectivamente. Las dos porciones de materia prima de alimentación olefínica son hechas pasar dentro de los conductos 2 y 3, respectivamente, cada una con el caudal de 150 moles/hora de propileno, 150 moles/hora de butilenos, 60 moles/hora de isobutano y 17,5 moles/hora de n-butano y 35 moles/hora de propano. Isobutano de reposición, derivado del exterior, convencional, es hecho pasar dentro del proceso a través del conducto 4, es cargado dentro del conducto 2 y mezclado allí con la porción de la materia prima de alimentación olefínica. La corriente de isobutano de reposición es hecha pasar a través del conducto 4 con un caudal de 500 moles/hora de isobutano, juntamente con cantidades convencionales de hidrocarburos no reactivos innecesarios, que incluyen aproximadamente 15 moles/hora de n-butano y aproximadamente 10 moles/hora de propano. El isobutano de reposición añadido y una porción de alimentación olefínica continúan a través del conducto 2. El isobutano recirculado procedente del conducto 24 es hecho pasar dentro del conducto 2 y mezclado con el contenido del mismo. El isobutano de recirculación es hecho pasar dentro del conducto 2 con un caudal de 3.550 moles/hora de isobutano, junto con alguna otra cantidad de recirculación de hidrocarburo no reactivo que resulte de un fraccionamiento impreciso, que incluye 525 moles/hora de n-butano y 225 moles/hora de propano. La

27.7.74



carga hidrocarbonada total al reactor 5 incluye por lo tanto 150 moles/hora de propileno, 150 moles/hora de butilenos, 4.110 moles/hora de isobutano, incluyendo los hidrocarburos no reactivos 270 moles/hora de propano y 557,5 moles/hora de n-butano. La proporción molar externa de isobutano/olefina en la alimentación al reactor 5 es por lo tanto de 13,7. La alimentación combinada es hecha pasar a través del conducto 2 dentro del reactor 5 y es mezclada con catalizador de alcoholación a base de fluoruro de hidrógeno convencional para formar una mezcla de reacción. El catalizador de alcoholación a base de fluoruro de hidrógeno es cargado al reactor 5 a través del conducto 10. El catalizador contiene aproximadamente 85% en peso de ácido, menos de 1% en peso de agua, estando constituido el resto por diluyente orgánico convencional. Las condiciones de alcoholación con fluoruro de hidrógeno mantenidas en el reactor 5 incluyen una temperatura de aproximadamente 32 a 38°C y una presión suficiente para mantener en la fase líquida a los hidrocarburos y al catalizador. Se utiliza una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de aproximadamente 1:1 hasta 2:1. El calor generado en la reacción de alcoholación es retirado mediante la utilización de intercambio de calor indirecto en el reactor 5. Agua de refrigeración es cargada a través del conducto 6 dentro del reactor 5 y es hecha pasar en intercambio de calor indirecto con la mezcla de reacción. El agua de



8 AGO. 1974

refrigeración utilizada es retirada a través del conducto 7. Después de un tiempo de contacto de aproximadamente 0,1 minutos hasta aproximadamente 5 minutos la mezcla de reacción se retira del reactor 5 y se hace pasar a través del conducto 8
5 dentro del sedimentador 9. La mezcla de reacción es dejada reposar sin agitación en el sedimentador 9, con lo cual el catalizador a base de fluoruro de hidrógeno forma una fase más pesada y los componentes hidrocarbonados de la mezcla de reacción forman una fase hidrocarbonada sedimentada más ligera. La fase de catalizador es retirada de la parte inferior
10 del sedimentador 9 a través del conducto 10 y es hecha pasar de retorno al reactor 5 para utilización catalítica adicional. La regeneración del catalizador utilizado en el reactor 5 puede efectuarse haciendo pasar una fugaz corriente
15 de catalizador desde el conducto 10 a medios de regeneración convencionales. Refiriéndose de nuevo al sedimentador 9, la primera fase hidrocarbonada sedimentada formada en él, es retirada de la parte superior del sedimentador 9 a través del conducto 11, es hecha pasar dentro del conducto 3, y es
20 mezclada junto con la porción restante de alimentación olefínica en este conducto. La primera fase hidrocarbonada sedimentada hecha pasar a través del conducto 11 incluye aproximadamente 3.800 moles/hora de isobutano, sustancialmente nada de olefinas, 557,5 moles/hora de n-butano, 280 moles/hora de propano y 300 moles/hora de alcoholato. La carga hi-
25



drocarbonada combinada al reactor 12 procedente del conducto 3 incluye aproximadamente 3.860 moles/hora de isobutano, 150 moles/hora de propileno, 150 moles/hora de butilenos, 575 moles/hora de n-butano, 315 moles/hora de propano y 300 moles/hora de alcoholato. La proporción molar externa de isobutano/olefina de la carga hidrocarbonada al reactor 12 es por lo tanto de alrededor de 13:1. Las condiciones de reacción empleadas en el reactor 12 son similares a las empleadas en el reactor 5, a saber una temperatura de aproximadamente 32 a 38°C, una proporción en volumen de ácido/hidrocarburo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1 y una presión suficiente para mantener en la fase líquida a los componentes de la mezcla de reacción. Catalizador a base de fluoruro de hidrógeno que contiene aproximadamente 85% en peso de ácido, menos de aproximadamente 1% en peso de agua, estando constituido el resto por diluyente orgánico, es cargado al reactor 12 a través del conducto 19 y es mezclado íntimamente con la alimentación hidrocarbonada procedente del conducto 3 para formar una segunda mezcla de reacción. Agua de refrigeración es cargada a través del conducto 13 y es hecha pasar en intercambio de calor indirecto con la mezcla de reacción en el reactor 12. El agua de refrigeración usada es retirada a través del conducto 14. Después de un tiempo de contacto de aproximadamente 0,1 minutos hasta aproximadamente 5 minutos, la mezcla de reacción

es retirada del reactor 12 y es hecha pasar a través del con-
ducto 15 al difusor de reacción 16. La mezcla de reacción
de catalizador, reaccionantes y productos de reacción es man-
tenida en el difusor de reacción 16 durante un tiempo de con-
5 tacto de aproximadamente 10 minutos a una temperatura y a una
presión que son sustancialmente las mismas que se emplean en
el reactor 12. Luego la mezcla de reacción es retirada y he-
cha pasar a través del conducto 17 dentro del sedimentador 18.
La mezcla de reacción es dejada reposar sin agitación en el
10 sedimentador 18 para facilitar la separación del catalizador
y de los hidrocarburos en fases separadas. La fase de catali-
zador, más pesada, es retirada de la parte inferior del se-
dimentador 18 a través del conducto 19 y es recirculada al
reactor 12 para utilización catalítica adicional tal como se
15 ha descrito. Una porción del catalizador en el conducto 19
puede ser hecha pasar a una operación convencional de regene-
ración, si se desea. La segunda fase hidrocarbonada sedimen-
tada es retirada del sedimentador 18 y es hecha pasar a tra-
vés del conducto 20 dentro del separador de isobutano 21 con
20 el caudal de aproximadamente 325 moles/hora de propano, 3.550
moles/hora de isobutano, 575 moles/hora de n-butano y 600 mo-
les/hora de alcoholato (hidrocarburos C_5+). En el separador
de isobutano 21, la segunda fase hidrocarbonada sedimentada
es fraccionada con el fin de separar una corriente de isobu-
25 tano de recirculación, más ligera, y una corriente de alcoh



lato producto, más pesada. La operación de fraccionamiento convencional efectuada en el separador de isobutano iso-separador 21 puede utilizar equipos usuales y convencionales, no mostrados, tales como platos, medios de reebullición, medios de reflujo, etc., todos ellos conocidos en la técnica. Producto de alcohilato es retirado como un producto de colas del separador de isobutano 21 a través del conducto 22, es sacado de la operación, y es recuperado para utilizarse como combustible para motores y otras utilizaciones deseadas, en el caudal de 600 moles/hora. Butano normal, un subproducto del procedimiento en la forma de realización mostrada, es retirado como una fracción secundaria a través del conducto 23 con el caudal de 50 moles/hora. Isobutano de recirculación convencional es retirado como una fracción secundaria en un plato más elevado en el separador de isobutano 21 a través del conducto 24. La corriente de isobutano de recirculación es sacada del separador de isobutano 21 a través del conducto 24 en el caudal de 3.320 moles/hora de isobutano, 500 moles/hora de n-butano y 225 moles/hora de propano. La corriente de isobutano de recirculación en el conducto 24 es hecha pasar dentro del conducto 2 tal como arriba se describe. Una corriente de cabezas es retirada del separador de isobutano 21 y es hecha pasar a través del conducto 25 dentro de un despropanizador convencional 26. La corriente de cabezas es hecha pasar desde el iso-separador 21 con el caudal de 100



moles/hora de propano, 230 moles/hora de isobutano y 25 moles/hora de n-butano. En el despropanizador 26, la alimentación procedente del conducto 25 es fraccionada con el fin de separar propano de isobutano y de n-butano. El isobutano y el n-butano son retirados, en el caudal de 230 moles/hora de isobutano y 25 moles/hora de n-butano, como un producto de colas y son hechos pasar a través del conducto 27 dentro del conducto 24 para utilizarse en la corriente de isobutano de recirculación. Propano, mezclado con algo de fluoruro de hidrógeno, es retirado por la parte superior a través del conducto 28, en el caudal de 100 moles/hora de propano, y es hecho pasar a través del conducto 28 dentro del conducto 29 en mezcla con fluoruro de hidrógeno procedente del conducto 36. La mezcla de propano y fluoruro de hidrógeno en el conducto 29 es hecha pasar dentro del condensador 30 y es condensada con el fin de licuar el propano y ácido. El propano y el fluoruro de hidrógeno licuados son hechos pasar luego a través del conducto 31 dentro del sedimentador 32. La mayor parte del fluoruro de hidrógeno hecho pasar dentro del sedimentador 32 se separa por sedimentación en forma de una fase pesada de ácido relativamente puro y es retirada a través del conducto 33. Este ácido relativamente concentrado puede ser hecho pasar de retorno a las corrientes de catalizador de recirculación en el conducto 10 y en el conducto 19 por medios convencionales que no se han mostrado. La fa-

27.7.74

- 8 AGO 1974

se de propano licuada en el sedimentador 32 es retirada y he
cha pasar a través del conducto 34 dentro del separador de
fluoruro de hidrógeno 35, en donde el propano es fraccionado
con el fin de separar cualquier cantidad de ácido remanente.
5 El ácido es retirado por la parte superior a través del con-
ducto 36, es hecho pasar de retorno al conducto 29, y es tra-
tado tal como arriba se describe. El propano es retirado co-
mo un subproducto desde la parte inferior del separador de
fluoruro de hidrógeno 35 a través del conducto 37 en el cau-
10 dal de 100 moles/hora. Ciertos equipos y operaciones conven-
cionales, que son necesarios para el funcionamiento de la for-
ma de realización descrita en lo que antecede, han sido omi-
tidos de los dibujos y de la descripción del mismo, por ejem-
plo bombas, válvulas, reebullidores, etc. La utilización y
15 la colocación de dichos accesorios convencionales serán evi-
dentes para los técnicos en la materia. La precedente descrip-
ción ilustra algunas de las ventajas del presente invento
cuando se llevan a realización en un procedimiento de alcohili-
lación de isoparafina-olefina catalizado con fluoruro de hi-
20 drógeno. Por ejemplo, los hidrocarburos son cargados en el
reactor 5 y en el reactor 12 con elevadas proporciones mola-
res externas de isobutano/olefina de aproximadamente 13:1,
necesarias con el fin de producir un alcoholato de calidad
suficiente. Además, las exigencias de fraccionamiento en el
25 separador de isobutano 21 necesitan sólo ser suficientes para



separar isobutano equivalente a una proporción molar global de isobutano/olefina menor de 7:1. El alcoholato producido es de calidad igual o superior a la de alcoholatos producidos en procedimientos de alcoholación convencionales utilizando una proporción molar externa convencional de isobutano/olefina de 12:1, mientras que las exigencias de fraccionamiento son reducidas substancialmente, con consiguientes ahorros en costo de capital y de equipos. En contraste con ello, el alcoholato producido en un procedimiento de alcoholación catalizado con fluoruro de hidrógeno convencional utilizando una proporción molar global de isobutano/olefina de 7:1 sería de baja calidad y carecería de utilidad como materia prima para mezclar con el fin de revalorizar componentes de reserva de gasolina de baja calidad para alcanzar el deseado nivel de índice de octano.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

El procedimiento de alcoholación catalizado con fluoruro de hidrógeno del presente invento puede ser aplicado a la alcoholación de isobutano, de isopentano, o de isoparafinas similares. Las isoparafinas preferidas son isobutano e isopentano, particularmente isobutano. Se puede emplear también, si se desea, una mezcla de dos o más isoparafinas. Materias primas de alimentación de alcoholación de isobutano convencionales son apropiadas para utilizarse en el presente procedimiento. Dichas materias primas de ali



mentación de isobutano de reposición convencionales pueden
contener algunos hidrocarburos no reactivos tales como para
finas normales. Por ejemplo, una materia prima de alimenta-
ción de alcoholación de isobutano comercial, convencional,
5 contiene generalmente alrededor de 95% en peso de isobutano,
4% en peso de n-butano y 1% en peso de propano.

Olefinas que son apropiadas para utilizarse en el
procedimiento del presente invento incluyen olefinas C_3-C_5 .
Se pueden emplear también en el presente procedimiento, con
10 buenos resultados, mezclas de dos o más compuestos olefini-
cos. Por ejemplo, materias primas de alimentación olefini-
cas convencionales utilizadas en operaciones comerciales de
alcoholación de olefinas contienen mezclas de propileno y
butilenos, de butilenos y amilenos, o de propileno, butile-
15 nos y amilenos. El beneficio que se consigue con el presente
procedimiento puede obtenerse utilizando dichas materias
primas de alimentación igual que cuando se utiliza una úni-
ca olefina. Una materia prima de alimentación de alcoholación
de olefinas C_3-C_5 convencional, que se prefiere parti-
20 cularmente para utilizarse en este procedimiento, puede de-
rivarse de operaciones de refinado de petróleo tales como cra-
queo catalítico y por lo tanto puede contener cantidades
sustanciales de hidrocarburos saturados, olefinas más lige-
ras y más pesadas, etc.

25 Los catalizadores de fluoruro de hidrógeno emplea



dos en el presente procedimiento son bien conocidos en la técnica. Generalmente, un catalizador de alcoholación a base de fluoruro de hidrógeno contiene aproximadamente 75% en peso o más de ácido valorable, aproximadamente 5% en peso o menos de agua, siendo el resto diluyente orgánico. Dicho catalizador de alcoholación es apropiado para utilizarse tanto en la primera etapa de alcoholación como en la segunda etapa de alcoholación en el presente procedimiento. Un catalizador particularmente preferido para utilizarse en ambas etapas de alcoholación contiene aproximadamente 85% en peso de ácido y menos de 1% en peso de agua, siendo el resto diluyente orgánico.

Se conocen en la técnica numerosas zonas de reacción de alcoholación apropiadas para utilizarse en el procedimiento de este invento. A título de ejemplo, pero no como limitación, los tipos de reactores de alcoholación descritos en las patentes de los Estados Unidos 3.456.033, 3.469.949 y 3.501.536 pueden ser empleados apropiadamente para ambos reactores de alcoholación en el presente procedimiento. Condiciones de alcoholación asociadas con los reactores de alcoholación particulares descritos en las patentes arriba enumeradas o en conexión con otros reactores de alcoholación convencionales y apropiados pueden utilizarse en unión con la descripción aquí dada en formas de realización del presente invento.



Condiciones de alcoholación con fluoruro de hidrógeno apropiadas para utilizarse en una forma de realización del presente invento incluyen una temperatura de desde aproximadamente -18°C hasta aproximadamente 93°C ., una presión suficiente para mantener en la fase líquida a los reaccionantes y al catalizador a base de fluoruro de hidrógeno y un tiempo de contacto entre los hidrocarburos y el catalizador de desde aproximadamente 0,1 minutos hasta aproximadamente 30 minutos. En una forma de realización preferida que utiliza un catalizador de alcoholación a base de fluoruro de hidrógeno que contiene aproximadamente 85% en peso de ácido, se prefiere una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de desde alrededor de 1:1 hasta alrededor de 5:1, y se emplea preferiblemente en las zonas de reacción de alcoholación una temperatura de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 65°C .

En una forma de realización particularmente preferida, la mezcla de reacción de catalizador a base de fluoruro de hidrógeno, reaccionantes y productos de reacción, formada en el reactor de alcoholación, es hecha pasar a través de un difusor de reacción. En la descripción de las formas de realización preferidas aquí creadas, se pretende que tanto el reactor de alcoholación como un difusor de reacción, si se utiliza uno de éstos, estén incluidos dentro del alcance del término "zona de reacción de alcoholación".

27.7.74



- 8

sos de reacción apropiados son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los difusores de reacción descritos en las patentes de los Estados Unidos 3.560.587 y 3.607.970 pueden ser empleados apropiadamente en el presente procedimiento.

5 Dichos difusores de reacción son convencionalmente recipientes equipados con platos perforados, secciones de deflectores o similares, con el fin de mantener a una mezcla de reacción de alcoholación en la forma de una mezcla bastante homogénea, o emulsión, durante un período de tiempo previamente
10 te determinado. La mezcla de reacción de alcoholación a base de catalizador e hidrocarburos es mantenida en el difusor de reacción durante un tiempo que depende de la composición de la mezcla de reacción. Un tiempo de permanencia en el difusor de reacción de desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 30 minutos es preferido. La temperatura y la presión que se mantienen en el difusor de reacción son las mismas que la temperatura y la presión que se mantienen en el reactor de alcoholación asociado.

Medios para sedimentar el fluido saliente de mezcla de reacción procedente de la zona de reacción de alcoholación con el fin de separar una fase hidrocarbonada sedimentada y una fase de catalizador a base de fluoruro de hidrógeno, son bien conocidos en la técnica de alcoholación. Generalmente, la mezcla de reacción de alcoholación saliente recuperada de un reactor de alcoholación o de un difusor
20
25

- 8 AGO 1974



comprende una mezcla de isoparafina no reaccionada, productos de reacción de alcoholación, catalizador a base de fluoruro de hidrógeno y materiales orgánicos solubles en el catalizador, posiblemente con pequeñas cantidades de hidrocarburos li
5 geros, etc. Cuando se deja reposar sin agitación, es decir se sedimenta, esta mezcla de reacción de alcoholación, los productos de reacción de alcoholación, isoparafinas e hidrocarburos ligeros, forman una fase hidrocarbonada sedimentada más ligera. El catalizador a base de fluoruro de hidrógeno y
10 los hidrocarburos solubles en el catalizador forman una fase separada. La fase hidrocarbonada sedimentada es luego separada, simplemente por medios mecánicos, desde la fase de catalizador. La temperatura y la presión que se mantienen durante dicha operación de sedimentación son sustancialmente las mis
15 mas que las que arriba se describen en relación con las condiciones de alcoholación con fluoruro de hidrógeno que se emplean en un reactor. Los hidrocarburos y el catalizador son mantenidos en la fase líquida durante la operación de sedimentación y separación.

20 Algunos medios para retirar calor de la zona de reacción son necesarios para un funcionamiento óptimo del procedimiento. Son bien conocidos una variedad de métodos para realizar la retirada de calor. Por ejemplo, en una forma de realización, el calor generado en la reacción de al-
25 cohilación puede ser retirado directamente del reactor de



alcoholación mediante intercambio de calor indirecto entre agua de refrigeración y la mezcla de reacción en el reactor.

5 La fase hidrocarbonada sedimentada recuperada de la primera operación de sedimentación es combinada con una segunda porción de la alimentación de olefina con el fin de proporcionar la carga hidrocarbonada al segundo reactor de alcoholación. Por lo tanto, la primera fase hidrocarbonada sedimentada es utilizada para proporcionar una elevada proporción molar externa de isobutano/olefina en la alimentación al segundo reactor de alcoholación. La alimentación hidrocarbonada formada a partir de la primera fase hidrocarbonada sedimentada y la segunda porción de reaccionante olefínico es cargada luego al segundo reactor de alcoholación y puesta en contacto con un segundo catalizador de alcoholación fluoruro de hidrógeno en ella. Se considera que se carga suficiente cantidad de isobutano al primer reactor de alcoholación de manera que no se necesita añadir más isobutano ajeno al sistema a la segunda porción mezclada de alimentación olefínica y de primera fase hidrocarbonada sedimentada antes de cargar esta mezcla hidrocarbonada al segundo reactor de alcoholación. Se utilizan las mismas condiciones generales de alcoholación en la segunda operación de alcoholación que las que se utilizan en la primera operación de alcoholación. Si bien puede utilizarse un difusor de reacción en conexión tanto con el primer reactor de alcoholación

10

15

20

25

27.7.74



ción como con el segundo reactor de alcoholación, en una forma de realización preferida se emplea sólo un difusor de reacción en conexión con el segundo reactor de alcoholación. La temperatura y la presión que se utilizan en el difusor de reacción son las mismas que las que se emplean en el reactor asociado. Después de completamiento de la reacción de todas las olefinas cargadas en la segunda zona de reacción de alcoholación, la mezcla de reacción resultante es sedimentada por cualquier método convencional apropiado para proporcionar una segunda fase hidrocarbonada sedimentada y recuperar la segunda fase de catalizador a base de fluoruro de hidrógeno con el fin de recircularla a la segunda zona de reacción de alcoholación. La segunda fase hidrocarbonada sedimentada es recuperada de la segunda operación de sedimentación y es hecha pasar a una operación de fraccionamiento y separación de isobutano convencional, con lo cual el producto alcoholato, más pesado, es separado del isobutano no consumido, de punto de ebullición más bajo, y de cualquier cantidad de fluoruro de hidrógeno que pueda estar presente en la segunda fase hidrocarbonada sedimentada. Cualquier método apropiado utilizado en la técnica anterior para fraccionar la fase hidrocarbonada sedimentada recuperada de un sedimentador puede ser empleada para separar el producto alcoholato de punto de ebullición más elevado desde la corriente de recirculación de isobutano, de punto de ebullición más



bajo.

El producto de reacción de alcoholación producido en la forma de realización preferida del presente procedimiento comprenderá generalmente hidrocarburos saturados C_7-C_9 que resultan de las reacciones de alcoholación de iso-
butano con las olefinas tanto en la primera zona de alcoholación como en la segunda zona de alcoholación. Los componentes principales del producto incluyen, por ejemplo, dimetilpentanos y trimetilpentanos. Es bien sabido que hidrocarburos ramificados en grado más elevado poseen generalmente propiedades superiores como combustibles para motores. El presente invento se dirige, en parte, a proporcionar alcoholatos para combustibles para motores que contienen una mayor proporción de hidrocarburos ramificados en grado más elevado, tales como trimetilpentanos, a hidrocarburos menos ramificados, tales como dimetilhexanos. Este beneficio se obtiene mediante la utilización, en el presente procedimiento, de elevadas proporciones molares externas de isobutano/olefina en ambas reacciones de alcoholación, que no se pueden lograr en procedimientos de la técnica anterior sobre una base generalmente económica u operativa. Por lo tanto, es evidente que el presente invento proporciona un nuevo procedimiento para producir un producto superior alcoholato para combustibles para motores mediante un método más económico y conveniente que el que estaba disponible hasta ahora en

58 AC



procedimientos de alcoholación catalizados con fluoruro de hidrógeno de la técnica anterior.

En general, los beneficios y las ventajas del presente invento se proporcionan cuando se emplean por lo menos dos porciones diferentes de la materia prima de alimentación de reaccionante olefínico y por lo menos dos catalizadores a base de fluoruro de hidrógeno diferentes en por lo menos dos zonas de reacción de alcoholación diferentes. Una modificación apropiada del presente procedimiento consiste en dividir la materia prima de alimentación olefínica en una pluralidad de porciones, por ejemplo tres o más. La alimentación total de isobutano y una primera porción de la materia prima de alimentación olefínica son mezcladas y luego puestas en contacto con un primer catalizador a base de fluoruro de hidrógeno en una primera zona de alcoholación, el catalizador y los hidrocarburos son sedimentados y separados, y la primera fase hidrocarbonada sedimentada y una segunda porción de la materia prima de alimentación olefínica son mezcladas y luego puestas en contacto con un segundo catalizador a base de fluoruro de hidrógeno en una segunda zona de alcoholación. La segunda fase hidrocarbonada sedimentada, recuperada sedimentando la mezcla resultante, es mezclada con una tercera porción de la materia prima de alimentación olefínica y la mezcla hidrocarbonada resultante es puesta en contacto con un tercer cata



-8 1971

lizador de fluoruro de hidrógeno en una tercera zona de reac
ción de alcoholación, etc. sin adición de más cantidad de iso
butano entre las etapas. La fase hidrocarbonada sedimentada
recuperada de la última zona de alcoholación de la serie es
5 fraccionada para recuperar el producto de reacción de alcohi
lación y separar isobutano no reaccionado para recircularlo
a la primera zona de alcoholación. Dicha modificación se en
cuentra dentro del alcance del presente invento.

Cuando se desea emplear dos zonas de alcoholación
10 y dividir la materia prima de alimentación olefínica en dos
porciones, tal como ocurre en la forma de realización prefe
rida, se prefiere que las dos porciones de alimentación ole
fínica sean tales que ninguna de las porciones contenga me
nos de alrededor de 10% en volumen de la cantidad total de
15 olefina utilizada en el procedimiento. Por ejemplo, en una
operación continua, la primera porción de olefina puede ser
alimentada a la primera zona de alcoholación con un caudal
de 10 moles/hora junto con una cantidad de isobutano sufi
ciente para proporcionar el deseado exceso molar de la mis
20 ma en el primer reactor en condiciones de alcoholación con
fluoruro de hidrógeno. La segunda porción de olefina es pre
feriblemente mezclada con la primera fase hidrocarbonada se
dimentada para ser cargada en la segunda zona de reacción
de alcoholación con un caudal de por lo menos aproximadamen
25 te 1 mol/hora y no más de aproximadamente 100 moles/hora.



Preferiblemente, las dos porciones de materia prima de alimentación olefínica no varían en las cantidades relativas de olefina que ellas contienen en más de aproximadamente 1:5 hasta aproximadamente 5:1, en volumen. Los mejores resultados se logran en un sistema de dos reactores, tal como se describe en las formas de realización preferidas, cuando las dos porciones de materia prima de alimentación olefínica contienen cantidades aproximadamente iguales de la materia prima de alimentación olefínica. De esta manera, la cantidad de isobutano necesario para proporcionar una elevada proporción molar externa de isobutano/olefina en la alimentación hidrocarbonada a cada reactor de alcoholación es mantenida en un mínimo, mientras que se puede obtener de este modo el producto alcoholato con la máxima calidad posible tanto del primer reactor como del segundo reactor.

EJEMPLO.

Con el fin de demostrar los beneficios y las ventajas del presente invento en contraste con los métodos de alcoholación de la técnica anterior, se llevaron a cabo dos experimentos, uno que utilizaba el método del presente invento y el otro que utilizaba un método de alcoholación convencional. La materia prima de alimentación olefínica empleada en ambos experimentos contenía 48% en peso de propileno, 10,4% en peso de buteno-1, 26% en peso de buteno-2 y 15,6% en peso de isobutileno. Se empleó isobutano como la materia



prima de alimentación de isoparafina. En el Experimento 1, se utilizó el método del presente invento, que usa dos etapas de alcoholación, y en el Experimento 2 se utilizó el método convencional de una única etapa. Tanto en el Experimento 1 como en el Experimento 2 se utilizaron la misma temperatura, la misma presión y los mismos catalizadores. El catalizador a base de fluoruro de hidrógeno utilizado contenía 89% en peso de fluoruro de hidrógeno, 10% en peso de diluyente orgánico y 1% en peso de agua. La temperatura utilizada para las reacciones de alcoholación era de aproximadamente 37°C. La presión empleada era suficiente para mantener en forma de líquidos a los reaccionantes y al catalizador. En cada uno de los experimentos, la alimentación hidrocarbonada y el catalizador eran cargados de modo continuo en un reactor de alcoholación convencional a escala de banco de pruebas, con una proporción en peso de catalizador/hidrocarburo de alrededor de 1,5:1, y se mantuvo un tiempo de permanencia de 10 minutos en el reactor de alcoholación en cada experimento. En el Experimento 1, que utiliza el método del presente invento, la materia prima de alimentación olefínica era dividida en dos porciones. La materia prima de alimentación isoparafínica total y una primera porción de la materia prima de alimentación olefínica eran mezcladas y la alimentación hidrocarbonada resultante era cargada en un reactor de alcoholación convencional y era puesta en contac

-8 AGO. 1974



to con catalizador a base de fluoruro de hidrógeno en las condiciones arriba descritas para formar una primera mezcla de reacción. Después del tiempo de permanencia especificado, la primera mezcla de reacción era retirada y sedimentada convencionalmente para separar una primera fase hidrocarbonada sedimentada desde una fase de catalizador sedimentada. La primera fase hidrocarbonada sedimentada resultante y la segunda porción de la materia prima de alimentación olefínica fueron cargadas continuamente en un reactor de alcoholación convencional y fueron puestas en contacto con catalizador a base de fluoruro de hidrógeno existente en él en las condiciones de alcoholación arriba descritas para formar una segunda mezcla de reacción. No se añadió isobutano adicional a la segunda mezcla de reacción, siendo el isobutano contenido en la primera fase hidrocarbonada sedimentada el único suministro de isobutano en la segunda mezcla de reacción. Después del tiempo de permanencia especificado, la segunda mezcla de reacción fue retirada y sedimentada convencionalmente para separar una segunda fase hidrocarbonada sedimentada desde una fase de catalizador sedimentada. La segunda fase hidrocarbonada sedimentada fue recuperada, fraccionada con el fin de separar hidrocarburos C_5 y más pesados, y los hidrocarburos $C_5 +$ fueron recuperados como el producto alcoholato del Experimento 1. El producto alcoholato del Experimento 1 fue analizado y los resultados están indicados en la Ta-



bla. En el Experimento 2, que utiliza un método convencional de alcoholación de una sola etapa, la totalidad de la materia prima de alimentación olefínica fue cargada continuamente en un reactor de alcoholación convencional en un
5 caudal igual al caudal de alimentación combinado de la primera porción y de la segunda porción de la materia prima de alimentación olefínica en el Experimento 1. En el Experimento 2, la materia prima de alimentación de isobutano total era cargada continuamente al reactor de alcoholación
10 en el mismo caudal que se utilizaba en el Experimento 1. La materia prima de alimentación olefínica y la materia prima de alimentación de isobutano fueron mezcladas y la mezcla hidrocarbonada resultante fue cargada en el reactor de alcoholación y puesto en contacto allí con catalizador a base
15 de fluoruro de hidrógeno en las condiciones de alcoholación arriba descritas para formar una mezcla de reacción. Después del tiempo de permanencia de 10 minutos, la mezcla de reacción fue retirada del reactor y sedimentada convencionalmente para separar una fase de catalizador sedimentada desde una fase hidrocarbonada sedimentada. La fase
20 hidrocarbonada sedimentada fue recuperada, fraccionada para separar hidrocarburos C_5 y más pesados, y los hidrocarburos C_5+ fueron recuperados con el producto alcoholato del Experimento 2. El producto alcoholato del Experimento 2
25 fue analizado y los resultados están indicados en la Tabla.



TABLA : Análisis del producto alcoholilato

	Experimento 1	Experimento 2
	61,5	56,1
Hidrocarburos C ₈ , % en peso		
	6,1	9,6
Hidrocarburos C ₉₊ , % en peso		
5 Trimetilpentanos, % en peso	56,3	50,4
	5,15	5,8
Dimetilhexanos, % en peso		
	95,2	94,5
Indice de octano Research (sin plomo)		
	92,4	92,1
Indice de octano de motor (sin plomo)		
10		

Refiriéndose a la Tabla, es evidente que el procedimiento del presente invento (Experimento 1) proporcionó un producto alcoholilato superior con relación a métodos de alcoholilación convencionales (Experimento 2). Además, no se empleó nada de isobutano adicional en el Experimento 1 y los fraccionamientos requeridos para separar los hidrocarburos de alcoholilato C₅₊ eran idénticos en el Experimento 1 y en el Experimento 2. Los datos mostrados en la Tabla demuestran que el procedimiento del presente invento produce un producto de alcoholilato que tiene índices de octano más elevados con cantidades reducidas de fracciones pesadas indeseables (hidrocarburos C₉₊).



REIVINDICACIONES

1ª.- Un procedimiento para producir un producto de
5 reacción de alcoholación a partir de una isoparafina y una
monoolefina seleccionada de propileno, butilenos y amilenos,
que comprende las operaciones de: (a) mezclar una primera por
ción de dicha monoolefina con dicha isoparafina y poner en
contacto la primera mezcla hidrocarbonada resultante con una
10 primera fase de catalizador de alcoholación a base de fluoru
ro de hidrógeno en una primera zona de reacción de alcohol
ación en condiciones de alcoholación con fluoruro de hidrógeno
para formar una primera mezcla de reacción de alcoholación;
(b) retirar dicha primera mezcla de reacción de alcoholación
15 desde dicha primera zona de reacción de alcoholación, sedi
mentar dicha primera mezcla de reacción para proporcionar una
primera fase hidrocarbonada sedimentada y dicha primera fase
de catalizador a base de fluoruro de hidrógeno, y recircular
dicha primera fase de catalizador a dicha primera zona de
20 reacción de alcoholación; (c) mezclar una segunda porción de
dicha monoolefina con por lo menos una porción de dicha pri
mera fase hidrocarbonada sedimentada y poner en contacto la
segunda mezcla hidrocarbonada resultante con una segunda fa
se de catalizador a base de fluoruro de hidrógeno en una se
25 gunda zona de reacción de alcoholación en condiciones de al-

27.7.74



5 coholación con fluoruro de hidrógeno para formar una segun
da mezcla de reacción de alcoholación; (d) retirar dicha se
gunda mezcla de reacción de alcoholación desde dicha segun
da zona de reacción de alcoholación, sedimentar dicha segun
da mezcla de reacción para proporcionar una segunda fase hi
drocarbonada sedimentada y dicha segunda fase de cataliza
dor de fluoruro de hidrógeno, y recircular dicha segunda fa
se de catalizador a dicha segunda zona de reacción de alco
hilación; y (e) fraccionar dicha segunda fase hidrocarbonada
10 da sedimentada para proporcionar una corriente de producto,
de punto de ebullición más elevado, y una corriente isopara
finica, de punto de ebullición más bajo, recircular dicha
corriente de isoparafina a dicha primera zona de reacción de
alcoholación y recuperar dicho producto de reacción de alco
hilación desde dicha corriente de producto.
15

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que dicha isoparafina es isobutano.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que dicha monoolefina se selecciona de buteno-1, buteno-
20 -2 e isobutileno.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en que dicha primera porción de dicha monoolefina comprende
desde aproximadamente 10% en moles hasta aproximadamente
1.000 % en moles de dicha segunda porción de dicha monoole
25 fina.



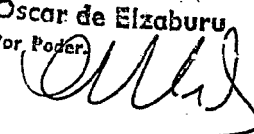
5ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO DE REACCION DE ALCOHILACION A PARTIR DE UNA ISOPARAFINA Y UNA MONOLEFINA.

5 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 cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20. MAY 1976

P.A.

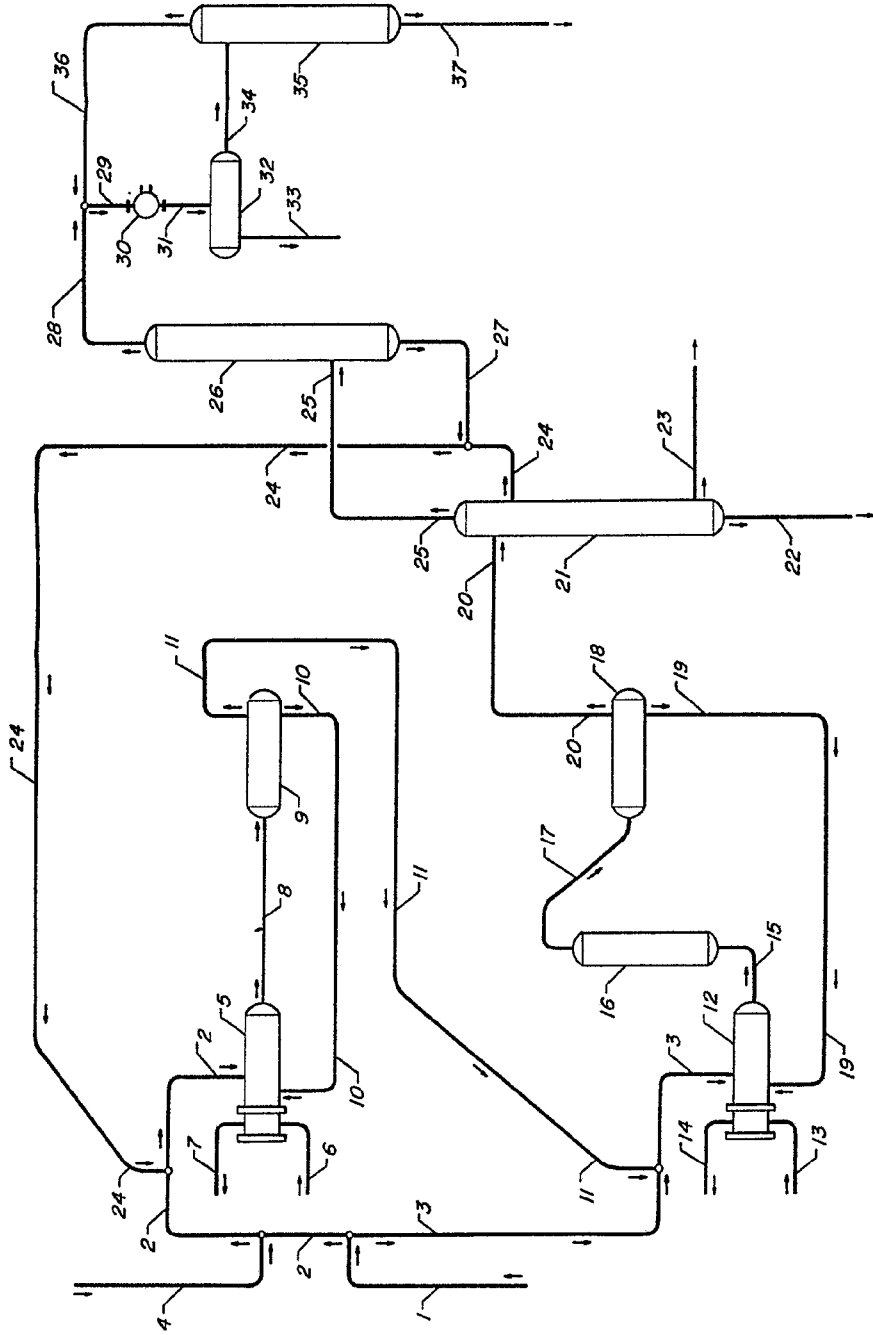
Oscar de Elizaburu
Por Poder.


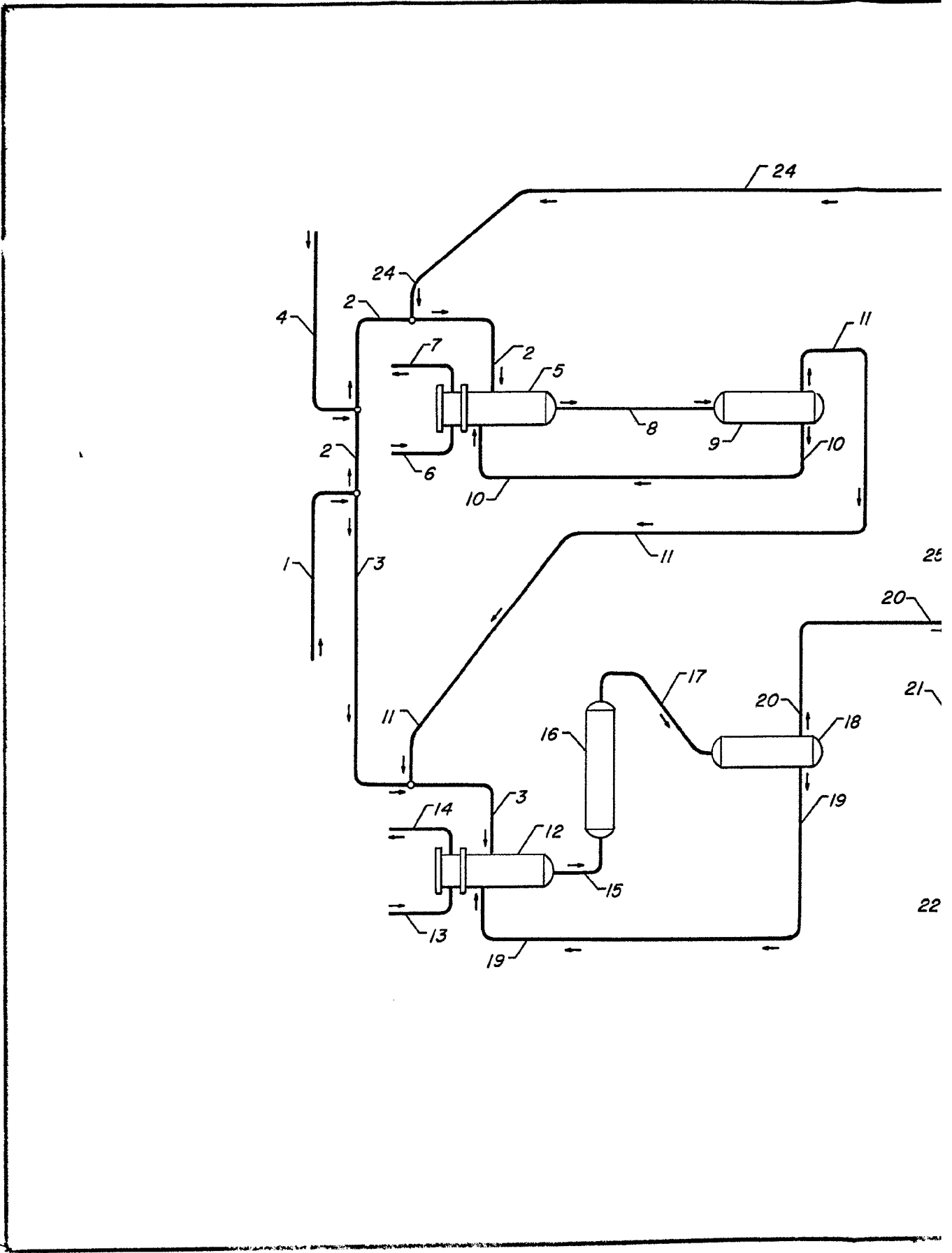
10

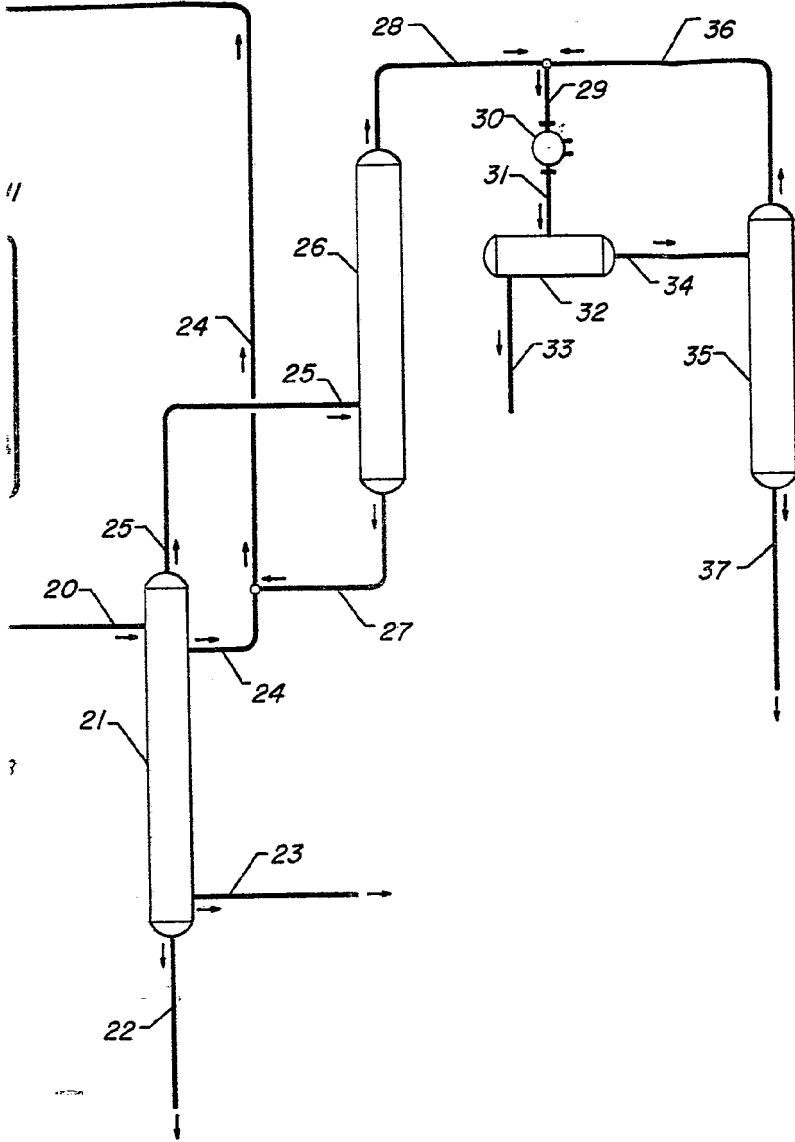
18-5-76
AMC.



5046766







OLIVER & BIRD
Per Inca