



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	452301	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	9-10-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64,156

Case 1714

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN PRODUCTO DE REACCION DE AL COHILACION"		
(71) SOLICITANTE (S) UOP INC		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América.		
(72) INVENTOR (ES) Jay Emanuel Sobel y Bipin Virpal Vora.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

POOR
QUALITY

FUNDAMENTOS DEL INVENTO

5 Este invento se refiere a un procedimiento para producir un producto de reacción de alcoholación a partir de una isoparafina y un agente con acción de olefina, utilizando catalizadores de fluoruro de hidrógeno. En un aspecto, este invento se refiere a un procedimiento para hacer reaccionar isoparafinas de bajo peso molecular con olefinas de bajo peso molecular con el fin de producir hidrocarburos de cadena ramificada de peso molecular más al-

to, apropiados para utilizarse como combustible para motores. En otro aspecto, este invento se refiere a un método para reducir los requisitos de existencias de catalizador de alcoholación en un procedimiento de alcoholación catalizado con fluoruro de hidrógeno. En un aspecto adicional, este invento se refiere a un método para utilizar dos fases de catalizador de fluoruro de hidrógeno, que difieren en la concentración de ácido, en una operación de alcoholación entre isoparafina y olefina.

La alcoholación de hidrocarburos isoparafínicos, tales como isobutano e isopentano, con hidrocarburos olefínicos tales como propileno, butileno y amilenos, o con otros agentes con acción de olefina tales como halogenuros de alcoholo C_3-C_5 , etc. utilizando fluoruro de hidrógeno como catalizador, es bien conocido como un método comercialmente importante para producir hidrocarburos con el margen de ebullición de la gasolina. Los hidrocarburos C_5-C_{10} típicamente producidos en operaciones de alcoholación entre isoparafina y olefina son denominados "alcoholatos". Un alcoholato es particularmente útil como una materia prima para mezcla en combustibles para motores. Posee índices de octano de motor y Research suficientemente altos de manera que puede ser empleado para mejorar los índices de octano globales de las reservas de gasolina disponibles para proporcionar combustibles para motores que cumplan con

los requisitos de los modernos motores para automóviles. Los componentes para mezcla de alcoholatos, de alto índice de octano, son particularmente importantes para producir combustibles para motores con índice de octano suficientemente alto cuando se desea evitar la utilización de compuestos de alcohol-plomo en el combustible para motores. Una meta continua en la técnica es proporcionar un procedimiento de alcoholación catalizado con fluoruro de hidrógeno económicamente atractivo que proporcione un producto alcoholato que tenga índices de octano de motor y Research que sean mayores que los que pueden lograrse en procedimientos convencionales de alcoholación.

En operaciones comerciales de alcoholación con isoparafina y olefina utilizando un catalizador de fluoruro de hidrógeno, generalmente, el isobutano es la isoparafina utilizada y propileno, butileno, amilenos, o una mezcla de estas olefinas, son utilizados como agente con acción de olefina. En operaciones convencionales de la técnica anterior, la isoparafina, el agente con acción de olefina y el catalizador de fluoruro de hidrógeno son puestos en contacto primeramente y mezclados a fondo en un reactor de alcoholación, formando una mezcla de reacción, o emulsión. Después de un tiempo relativamente corto, la reacción del agente alcoholante es sustancialmente completa y la mezcla de reacción es retirada del reactor de alcoholación y es

dejada sedimentar por fuerza de la gravedad para formar fa-
ses inmiscibles de hidrocarburo y de catalizador en un re-
cipiente de sedimentación. La fase de catalizador de fluo-
ruro de hidrógeno separada de este modo es devuelta direc-
tamente al reactor de alcoholación para ulterior utiliza-
ción catalítica. La fase de hidrocarburo separada en la
operación de sedimentación es tratada ulteriormente de modo
adicional, por ejemplo por fraccionamiento, con el fin de
recuperar el producto alcoholado y separar isoparafina no
consumida para su recirculación al reactor de alcoholación.

Se ha encontrado que es necesario en la técnica
anterior mantener las condiciones en operaciones de alcohila-
ción entre isoparafina y olefina catalizadas con fluo-
ruro de hidrógeno dentro de márgenes bastante específicos.
Por ejemplo, condiciones tales como temperatura, presión,
concentraciones de reaccionantes y de catalizador, etc.,
deben mantenerse cuidadosamente reguladas con el fin de
proporcionar un rendimiento aceptable de producto alcoholado
de alta calidad. Una de las condiciones de alcoholación
que se encuentran como esenciales para producir un produc-
to de reacción de alcoholación de calidad adecuada ha sido
el mantenimiento de una proporción en volumen de cataliza-
dor/hidrocarburo por encima de un nivel mínimo en el reac-
tor de alcoholación. Tal como se utiliza aquí, el término
"proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo", sig-

nifica la proporción del volumen de catalizador introducido en un reactor o difusor por unidad de tiempo dividido por el volumen de hidrocarburos, incluyendo agentes alcoholantes hidr carbonados tales como fluoruros de alcohol, introducidos en el reactor o difusor por unidad de tiempo. Se ha encontrado en la técnica anterior que es necesario mantener una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo en las alimentaciones a un reactor de alcoholación de al menos aproximadamente 1:1, y se encuentra usualmente que una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de aproximadamente 1,5:1, o mayor, proporciona un producto de calidad superior. Se ha encontrado que cuando se utilizan proporciones en volumen de catalizador/hidrocarburo menores de manera que la proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo sea menor de aproximadamente 1:1, y con frecuencia incluso cuando la proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo sea menor de 1,5:1, que la concentración de olefina en el catalizador resulta relativamente alta, y de lugar a un elevado grado de polimerización de olefinas en el reactor de alcoholación. Es bien sabido en la técnica que la polimerización de olefinas es una reacción secundaria muy indeseable, gastando grandes cantidades de materias primas de alimentación olefínicas valiosas y produciendo un producto hidr carbonado de punto de ebullición excesivamente alto y de bajo índice de octano. Normalmente se

5

10

15

20

25

efectúan esfuerzos para evitar la polimerización de olefinas en el reactor de alcoholación, si es posible. Así, se ha encontrado que es esencial en la técnica anterior mantener la proporción de catalizador/hidrocarburo en el reactor de alcoholación en un nivel relativamente alto, generalmente de aproximadamente 1:1 o mayor, con el fin de proporcionar un producto alcoholato de alta calidad y para evitar un consumo excesivo de materias primas de alimentación olefínicas.

Otra de las condiciones de alcoholación de las que se encuentran dan lugar a la producción de un producto alcoholato de alta calidad en operaciones comerciales ha sido la utilización en el reactor de alcoholación de un catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno que tiene una concentración de ácido relativamente baja (por ejemplo, menor de aproximadamente 95% en peso de fluoruro de hidrógeno y preferiblemente entre aproximadamente 80% en peso y aproximadamente 90% en peso de fluoruro de hidrógeno). Pueden utilizarse catalizadores de alcoholación con mayor concentración de fluoruro de hidrógeno; no obstante la calidad del producto alcoholato producido utilizando un catalizador de mayor concentración es significativamente menor que la calidad de un alcoholato producido cuando se utiliza en el reactor de alcoholación una menor concentración de catalizador, que tiene la concentración preferida

de 80-90% en peso de ácido.

En una modificación relativamente reciente, se ha añadido un difusor de reacción al esquema de alcoholación convencional. Los reaccionantes hidrocarbonados y los catalizadores de fluoruro de hidrógeno son cargados primera-
5 mente en un reactor-refrigerante equipado con medios para intercambio de calor y los reaccionantes y el catalizador son mezclados a fondo en él para formar una mezcla de reacción. Dentro de un corto período de tiempo de permanencia, por ejemplo de aproximadamente 0,1 - 2 minutos, sustancialmente todas las olefinas cargadas en el reactor-refrigerante reaccionan con la isoparafina para formar hidrocarburos alcohilatos con la simultánea formación de grandes cantidades de energía térmica. Esta energía térmica es
10 eliminada de la mezcla de reacción en el reactor-refrigerante con el fin de mantener a la mezcla de reacción a una temperatura bastante uniforme. Después de un corto período de permanencia de 0,1 - 2 minutos en el reactor-refrigerante, en lugar de simplemente sedimentar la mezcla de reacción
15 tal como se realiza en la técnica anterior, la mezcla de reacción es hecha pasar desde el reactor al difusor de reacción que generalmente no tiene medios de intercambio de calor. El difusor de reacción es típicamente un recipiente bastante grande equipado con bandejas perforadas, secciones de desviadores u otros medios para mantener a los hidro-
20
25

carburos y al catalizador inmiscibles, en la mezcla de reacción en la forma de una emulsión. La mezcla de reacción es retenida en el difusor de reacción durante un tiempo de permanencia relativamente largo, por ejemplo de aproximadamente 2 - 60 minutos. La mezcla de reacción es luego retirada del difusor de reacción y hecha pasar a un sedimentador convencional para separación por gravedad en fases de hidrocarburos y de catalizador. Se ha encontrado que la utilización de un difusor de reacción tal como se describe da como resultado una sustancial mejora en la calidad y en la pureza del producto alcoholato en comparación con operaciones de alcoholación que sólo emplean un reactor convencional o un reactor-refrigerante. Se ha encontrado que la utilización del difusor proporciona un aumento sustancial de los índices de octano de motor y Research del producto alcoholato producido. Esto se cree que es debido principalmente a una isomerización de hidrocarburos alcoholatos de índice de octano relativamente bajo, tales como dimetilhexano, dentro del difusor para formar cantidades adicionales de hidrocarburos alcoholatos de índice de octano relativamente alto, tales como trimetilpentanos. Se ha encontrado también que la utilización del difusor de reacción da como resultado una reducción de la concentración de fluoruros de alcoholo indeseables en los hidrocarburos tratados en el difusor de reacción, eliminando sustancialmente el pro-

blema de contaminación con fluoruros del producto alcoholato.

Aunque la utilización del difusor de alcoholación tal como arriba se describe proporciona una mejora global sustancial con relación a las operaciones convencionales de alcoholación, el largo tiempo de permanencia de la mezcla de reacción dentro del difusor necesita la utilización de unas existencias totales muy grandes de catalizadores de fluoruro de hidrógeno en la operación global de alcoholación, siendo localizada la proporción principal de las existencias totales de catalizador en el sistema global dentro del difusor en cualquier momento dado. La cantidad relativamente grande de catalizador necesitada de este modo en el trabajo global necesita la utilización de equipos de mayor tamaño en varias secciones del sistema de alcoholación. El costo acrecentado de mantener estas reservas grandes de catalizador contrarresta parcialmente las ventajas obtenidas utilizando el difusor de reacción. Por ejemplo, cualquier operación comercial de alcoholación incluye generalmente un tambor o bidón de almacenamiento de catalizador grande que es de tamaño suficiente para contener la totalidad de catalizador utilizado en el sistema global cuando es necesario. Las existencias de catalizador son almacenadas en el tambor o bidón durante períodos en que el trabajo global es detenido por cualquier razón. Cuando las

5

10

15

20

25

existencias de catalizador necesarias en una operación de alcoholación son aumentadas subsiguientemente mediante la utilización de un difusor de alcoholación, el tamaño del tambor de almacenamiento de catalizador debe también ser aumentado sustancialmente. Además de ello, la válvula de seguridad para el tambor de almacenamiento de catalizador y el equipo de seguridad de neutralización de gas debe también ser aumentado de tamaño juntamente con el tambor de almacenamiento de catalizador. Hasta ahora, los beneficiosos resultados obtenidos utilizando un difusor de reacción en una operación de alcoholación han sido obstaculizados, en cierto grado, por las mayores existencias de catalizador requeridas de este modo y los consiguientes costos de inversión y funcionamiento acrecentados, asociados con la utilización del difusor.

Otros investigadores se han ocupado también de los problemas provocados haciendo funcionar una zona de alcoholación con HF con un ácido HF de concentración relativamente baja. Algunos investigadores han pensado que el problema era la eliminación de fluoruros de alcoholato a partir de un alcoholato. La solución propuesta fue poner en contacto el alcoholato en una zona de contacto con ácido HF de alta pureza. Véanse las patentes de los Estados Unidos 3.753.264 (clase 260-683.42) y 3.784.628 (clase 260-683.42) cuyas enseñanzas se incorporan aquí como referencia. En es-

5 tas patentes, los titulares de las patentes ponen en contacto el alcoholato, que contiene fluoruros de alcoholato, en una zona especial de puesta en contacto en que el alcoholato entra en contacto con ácido HF de alta pureza. En una patente, se indica que el ácido HF procede de la parte superior de la columna de redestilación de ácido HF y de una fracción separada de HF procedente de la columna despropanizadora, en la patente de los Estados Unidos 3.763.264. Ambos manantiales de ácido HF mencionados habrían de ser de pureza relativamente alta, y ambos habrían de estar sustancialmente libres de cualquier diluyente orgánico, o de cualquier aceite soluble en ácido. En la patente de los Estados Unidos 3.784.628, el ácido HF utilizado tiene una pureza de 98% en peso, si bien el manantial específico de este ácido no se menciona.

10 En ambas patentes mencionadas, los titulares de las patentes se ocupan de la eliminación de fluoruros de alcoholato. Si un refinador está interesado sólo en eliminar fluoruros de alcoholato, serían óptimas las purezas de ácido muy altas sugeridas en estas patentes. Concentraciones altas de ácido favorecen la descomposición de fluoruros de alcoholato en olefinas y ácido HF. Desafortunadamente, los titulares de las patentes no parecen apreciar el destino que ha de experimentar las olefinas liberadas por el ácido

15 20 25 HF de alta pureza. Estas olefinas, libres reaccionarán muy

rápida-mente en estas zonas de puesta en contacto, y el alcohilato formado a partir de ellas será de calidad relativamente baja. El alcohilato será de calidad baja debido a que el ácido HF utilizado no contiene ningún diluyente orgánico ni ningún aceite soluble en ácido, para atenuar la actividad del catalizador de ácido HF. El efecto neto de tal operación será aumentar ligeramente el punto final de la gasolina, y disminuir ligeramente el índice de octano de alcohilato.

El procedimiento de este invento ayuda a eliminar tales problemas y puede ser utilizado para crear una operación de alcohilación que tenga unos requisitos de existencias de catalizador sustancialmente reducidas al tiempo que se mejora aún más la alta calidad del producto obtenido empleando un difusor.

Aunque se producen alcohilatos de mejor calidad cuando se emplea en el reactor de alcohilación un catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración relativamente baja (80%-90% en peso), se ha encontrado que se obtienen resultados mejorados cuando se emplea en un difusor de alcohilación una mayor concentración (por ejemplo mayor de 90% en peso, y preferiblemente de 90 a 95% en peso). Así, en un sistema óptimo, habrá de utilizarse catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración menor en el reactor de alcohilación al tiempo que habrá de uti-

lizarse en el difusor catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración más elevada que contenga diluyente orgánico. Hasta ahora, la utilización de dos fases distintas de catalizador de fluoruro de hidrógeno, que difieren en la concentración de ácido, en una operación de alcoholación que utilice un difusor de alcoholación no ha sido posible, ya que la mezcla de reacción de catalizador de fluoruro de hidrógeno y de hidrocarburos ha sido hecha pasar directamente desde el reactor de alcoholación-refrigerante dentro del difusor, utilizándose el mismo catalizador de fluoruro de hidrógeno tanto en el reactor-refrigerante como en el difusor. El procedimiento del presente invento crea un método económico y conveniente para emplear dos fases de catalizador de fluoruro de hidrógeno, que difieren en la concentración de ácido, en una operación de alcoholación que utiliza un difusor, al tiempo que evita la degradación del producto que se produciría si se utilizase en un difusor un ácido libre de diluyentes orgánicos.

RESUMEN DEL INVENTO

Correspondientemente, el presente invento crea un procedimiento para producir un producto de reacción de alcoholación a partir de una isoparafina y una olefina, que comprende las operaciones de: a) hacer reaccionar dicha olefina con dicha isoparafina en mezcla con un catalizador

de fluoruro de hidrógeno de concentración relativamente baja que contiene 75 a 95% en peso de HF con una proporción de catalizador a hidrocarburo de 1:1 a 5:1; b) sedimentar la mezcla de reacción resultante para separarla en una fase de hidrocarburo y en una fase de catalizador; c) mezclar con dicha fase de hidrocarburo, sin añadir adicionalmente olefina, un catalizador de concentración relativamente alta de fluoruro de hidrógeno y diluyente orgánico que contiene 90 a 98% en peso de HF, y más HF que el contenido en dicho catalizador de concentración relativamente baja en una proporción en volumen de catalizador a hidrocarburo menor que en la operación (a); (d) introducir la mezcla resultante dentro de una zona de difusión y en ella isomerizar hidrocarburos alcohilatos de índice de octano inferior para formar hidrocarburos alcohilatos de índice de octano más elevado, convertir fluoruros de alcoholato en alcoholato de alta calidad y ácido HF, manteniendo la mezcla de reacción últimamente mencionada en la zona de difusión a una temperatura de 10 a 49° durante 5 a 20 minutos; (e) separar el fluido saliente de la zona de difusión en una segunda fase de hidrocarburo y una segunda fase de catalizador; y (f) recuperar dicho producto de reacción de alcoholación a partir de dicha segunda fase de hidrocarburo.

El presente invento proporciona un método parti-

5 particularmente ventajoso para utilizar en una operación de alcohilación dos catalizadores de fluoruro de hidrógeno de concentraciones diferentes de ácido, con el fin de proporcionar condiciones óptimas para la producción de alcoholato de alta calidad, no sólo con respecto a un reactor de alcohilación, sino también con respecto a un difusor de alcohilación. Además, empleando una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo relativamente baja en la alimentación al difusor de alcohilación además de emplear el deseable catalizador de alta concentración, se pueden reducir
10 sustancialmente los requisitos de existencias de catalizador utilizando el presente procedimiento con una mejora simultánea en la calidad del producto alcoholato que ha sido producido.

15 Otros objetos, formas de realización y ventajas del procedimiento del presente invento serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción que sigue de los dibujos anejos y de la descripción detallada del invento.

20 Descripción de los dibujos

Los dibujos anejos son una ilustración esquemática de una forma de realización del procedimiento del presente invento. En la forma de realización ilustrada, la isoparafina utilizada es isobutano y el agente con acción de
25

olefina utilizado comprende una mezcla de propileno y buti-
lenos. La finalidad del presente invento no está limitada
a la forma de realización que se describe de este modo. Re-
sultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir
5 de la descripción que se da seguidamente diversos reaccio-
nantes distintos y diversas formas de realización apropia-
das distintas.

Refiriéndose a los dibujos, una materia prima de
alimentación de alcoholación de isobutano convencional, que
10 comprende alrededor de 95% de isobutano, es introducida en
la operación a través del conducto 1. Una materia prima
olefínica de alimentación para alcoholación, convencional,
que comprende propileno y butilenos, es introducida en el
proceso por el conducto 2 y es cargada para ser mezclada
15 con la alimentación de isobutano en el conducto 1. La co-
rriente de carga en el reactor, a base de hidrocarburos,
resultante es hecha pasar adicionalmente a través del con-
ducto 1 y a través de los conductos 3 y 4 dentro del reac-
tor de alcoholación refrigerante 5. Se emplean conductos
20 múltiples para cargar la carga en el reactor a base de hi-
drocarburos en el reactor-refrigerante 5 con el fin de
efectuar un eficaz mezclado de los hidrocarburos reaccio-
nantes con catalizador de alcoholación de fluoruro de hi-
drógeno y evitar la generación de cantidades indeseablemen-
te grandes de calor en cualquier sección particular del
25

reactor-refrigerante 5. Un catalizador convencional para alcoholación a base de fluoruro de hidrógeno, que comprende aproximadamente 85% en peso de fluoruro de hidrógeno, es cargado en el reactor-refrigerante 5 a través del conducto 11. Los hidrocarburos y el catalizador son mezclados a fondo en el reactor-refrigerante 5 para formar una mezcla de reacción, o emulsión. Sustancialmente todas las olefinas cargadas en el reactor-refrigerante 5 experimentan la reacción de alcoholación con isobutano en un tiempo breve, con la liberación simultánea del calor de reacción. Con el fin de eliminar el calor de reacción, se hace pasar agua de refrigeración al reactor-refrigerante 5 a través del conducto 6 y se la hace pasar en intercambio de calor indirecto con la mezcla de reacción utilizando medios de intercambio de calor no mostrados. El agua de refrigeración gastada es retirada del reactor-refrigerante 5 a través del conducto 7. Las condiciones de alcoholación mantenidas en el reactor-refrigerante 5 incluyen una temperatura de aproximadamente 32°C, una presión suficiente para mantener operaciones en fase líquida, y un tiempo de contacto de alrededor de 1 minuto. Los hidrocarburos y el catalizador son cargados en el reactor-refrigerante 5 con velocidades relativas suficientes para proporcionar una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de aproximadamente 1,5:1 en la mezcla de reacción en el reactor-refrigerante 5. Una

mezcla de reacción que está sustancialmente libre de olefinas no reaccionadas, y que contiene principalmente isobutano, alcoholato y catalizador de fluoruro de hidrógeno, es retirada del reactor-refrigerante 5 a través del conducto 8 y es hecha pasar al sedimentador 9. La mezcla de reacción es dejada reposar sin agitación en el sedimentador 9, permitiendo que el catalizador de fluoruro de hidrógeno forme una fase más pesada y que los componentes hidrocarbonados de la mezcla de reacción formen una fase más ligera. La fase de catalizador es retirada del fondo del sedimentador 9 a través del conducto 10. Catalizador procedente del conducto 10 es hecho pasar preferiblemente a la fase de catalizador de concentración más alta utilizada en el sistema difusor-sedimentador descrito seguidamente. En tales casos, la válvula 16 es abierta lo suficiente para permitir que la cantidad deseada de catalizador de concentración más baja circule desde el conducto 10 a través del conducto 12. El ácido de baja concentración procedente del conducto 10 es un manantial conveniente de diluyente orgánico para atenuar la actividad de ácido de concentración más alta en el difusor-sedimentador.

En operaciones de alcoholación comerciales, es necesario tratar, de modo continuo o intermitente, una porción del catalizador de alcoholación gastado para la eliminación desde el catalizador de cantidades excesivas de com-

ponentes de catalizador no ácidos y de impurezas (tales como agua y compuestos orgánicos solubles en fluoruro de hidrógeno) con el fin de mantener la deseada concentración de ácido en el catalizador. Dicha regeneración de catalizador para alcoholación de fluoruro de hidrógeno es convencional, y su práctica es bien conocida para los expertos en la técnica. En la forma de realización de este invento que se ilustra en los dibujos, la regeneración se logra retirando una pequeña corriente de retroceso de catalizador procedente del conducto 11 a través del conducto 13 y haciendo pasar la corriente de catalizador en el conducto 13 a medios de regeneración convencionales, que no se muestran. La porción principal de la corriente de catalizador en el conducto 11 es recirculada al reactor-refrigerante 5 para su utilización catalítica tal como se describe arriba. Catalizador regenerado de alta concentración que es recuperado de la operación de regeneración, es hecho pasar de retorno al sistema tal como se describe seguidamente con el fin de aumentar la concentración de los catalizadores de fluoruro de hidrógeno utilizados. Refiriéndose de nuevo al sedimentador 9, la fase de hidrocarburo más ligera situada en él es retirada a través del conducto 14. Catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración, que comprende aproximadamente 95% en peso de fluoruro de hidrógeno, procedente del conducto 15 y la corriente de

hidrocarburo procedente del conducto 14 son mezclados en el conducto 17 y cargados en el difusor 18. Los hidrocarburos y el catalizador de alta concentración mezclados son cargados en el difusor 18 con una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de aproximadamente 0,1. El difusor 18 contiene varias bandejas perforadas que sirven para mantener al catalizador de alta concentración y a los hidrocarburos cargados en el difusor 18 en un estado emulsificado o dispersado de mezcla. La temperatura y la presión mantenidas en el difusor 18 son aproximadamente las mismas que la temperatura y la presión que se emplean en el reactor-refrigerante 5. Después de un tiempo de contacto de aproximadamente 10 minutos en el difusor 18, los hidrocarburos y el catalizador de alta concentración mezclados son retirados a través del conducto 19 y son hechos pasar al sedimentador 20. En el sedimentador 20 el catalizador de alta concentración y los hidrocarburos mezclados son sedimentados de la manera convencional para formar fases separadas de catalizador y de hidrocarburo. La fase de hidrocarburo más ligera, es retirada del sedimentador 20 a través del conducto 21 y es hecha pasar luego a operaciones convencionales adicionales de fraccionamiento y separación de productos, que no se muestran. La fase de catalizador de alta concentración, más pesada, es retirada del fondo del sedimentador 20 a través del conducto 22. Una porción relativa-

mente pequeña de la corriente de catalizador de mayor concentración en el conducto 22 es hecha pasar al conducto 25 en operaciones de régimen constante normales, mientras que la porción principal es hecha pasar dentro del conducto 23. En dicha operación de estado constante, normal, del sistema, se hace pasar suficiente cantidad de catalizador de alta concentración a través del conducto 25 y se combina con el catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno de concentración menor en el conducto 11 para reemplazar el catalizador y el fluoruro de hidrógeno disueltos que son retirados o perdidos a partir del catalizador de concentración menor que está circulando entre el reactor-refrigerante 5 y el sedimentador 9. Por ejemplo, algo del catalizador de menor concentración es retirado del conducto 11 a través del conducto 13 y es hecho pasar a regeneración, tal como antes se describe. Cantidades adicionales de fluoruro de hidrógeno se pierden del sistema de catalizador de concentración menor en forma de una solución en la fase de hidrocarburos retirada del sedimentador 9 a través del conducto 14. Así, el catalizador de alta concentración cargado en el conducto 11 a través del conducto 25 es utilizado tanto para mantener el reactor de alcoholación de concentración menor en la deseada concentración de ácido y también para reemplazar cualquier cantidad de fluoruro de hidrógeno que sea retirada del sistema de circulación

de catalizador de alcoholación de concentración menor. Re-
firiéndose de nuevo al sistema de catalizador de mayor con-
centración, se introduce fluoruro de hidrógeno sustancial-
mente puro dentro del sistema a través del conducto 15. El
5 fluoruro de hidrógeno sustancialmente puro cargado dentro
del conducto 15 puede ser introducido como nueva aporta-
ción, pero preferiblemente es proporcionado a partir de la
operación de regeneración convencional y a partir de fluo-
ruro de hidrógeno recuperado de esquemas convencionales de
10 fraccionamiento y purificación de productos en el sistema
de alcoholación. La porción principal de la fase de cata-
lizador de alta concentración que es retirada del sedimen-
tador 20 a través del conducto 22, es hecha pasar a través
del conducto 23 y mezclada con el fluoruro de hidrógeno
15 sustancialmente puro, introducido como nueva aportación,
en el conducto 15. El catalizador de alta concentración en
el conducto 15 es hecho pasar adicionalmente a mezcla con
hidrocarburos en el conducto 17 tal como arriba se descri-
be. Una porción relativamente pequeña de la corriente de
20 catalizador que circula a través de conductos 10 y 11 es
cargada a través del conducto 12 dentro del conducto 15.
Si se añade diluyente orgánico al ácido en el difusor-sedi-
mentador procedente de un manantial exterior, por ejemplo
de la fracción de colas del regenerador de ácido HF, en-
25 tonces puede cerrarse la válvula 16 en la conducción 12.

En los casos en que se está retirando poco o nada de fluoruro de hidrógeno de la fase de catalizador de concentración menor que circula entre el reactor-refrigerante 5 y el sedimentador 9, la válvula 26 puede ser cerrada completamente durante algún tiempo, y de este modo la totalidad del catalizador de alta concentración será cargada a través del conducto 23 y del conducto 15 de retorno al difusor 18. Algunos equipos y operaciones convencionales que son requeridos para el funcionamiento de la forma de realización descrita en lo que antecede, han sido omitidos de los dibujos y de la descripción de los mismos. Por ejemplo, ciertas bombas, válvulas, etc. pueden ser necesarias con el fin de hacer funcionar la forma de realización descrita. La utilización y colocación de dichos accesorios convencionales resultarán evidentes para los expertos en la técnica.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

El procedimiento de alcoholación del presente invento puede ser aplicado, en general, a la alcoholación de isoparafinas, particularmente isoparafinas C_4-C_6 . Las isoparafinas preferidas son isobutano e isopentano, particularmente isobutano. Puede emplearse, también, si se desea, una mezcla de dos o más isoparafinas. Una materia prima de alimentación de isoparafina apropiada para utilizarse en

el presente procedimiento puede contener algo de contaminantes no reactivos, tales como parafinas normales. Por ejemplo, una materia prima de alimentación de alcoholación de isobutano comercial convencional contiene generalmente
5 alrededor de 95% en peso de isobutano, 4% en peso de butano normal y 1% en peso de propano. Es bien sabido en la técnica que la isoparafina empleada en un sistema de alcoholación es recirculada generalmente y por lo tanto puede contener cantidades sustanciales de contaminantes acumulados por recirculación hasta concentraciones superiores de una materia
10 prima de alimentación de nueva aportación.

Los compuestos con acción de olefina que son apropiados para utilizarse en el procedimiento del presente invento incluyen monoolefinas C_3-C_6 , halogenuros de alcohol, o mezclas de los mismos. Se prefieren olefinas C_3-C_5 .
15 El procedimiento del presente invento puede ser aplicado a la alcoholación de mezclas de dos o más compuestos con acción de olefina, con los mismos beneficios y mejoras que se obtendrían utilizando un único compuesto con acción de olefina. Por ejemplo, muchas materias primas de alimentación de olefinas convencionales utilizadas en operaciones
20 comerciales de alcoholación contienen mezclas de propileno y butilenos, o de propileno, butilenos y amilenos. La aplicación del presente procedimiento a dichas mezclas de olefinas da como resultado mejoras de calidad de los produc-
25

tos obtenidos que son iguales a las mejoras obtenidas utilizando una única olefina. Similarmente, una mezcla de halogenuros de alcoholo C_3-C_5 y de olefinas en cualquier proporción es también apropiada en muchos casos, por ejemplo, cuando el halogenuro es fluoruro. Las materias primas de alimentación de olefinas C_3-C_5 particularmente preferidas se derivan convencionalmente de procedimientos de refinado de petróleo tales como craqueo catalítico y pueden contener cantidades sustanciales de productos saturados, olefinas más ligeras y más pesadas, etc. Materias primas de alimentación de olefinas derivadas de dichos manantiales convencionales son apropiadas para utilizarse en proporcionar el agente con acción de olefina utilizado en el presente procedimiento.

El catalizador de fluoruro de hidrógeno de baja concentración empleado en el presente procedimiento para hacer reaccionar la isoparafina y el agente alcoholante en el reactor de alcoholación puede ser apropiadamente cualquier catalizador de fluoruro de hidrógeno convencional utilizado en operaciones de alcoholación entre isoparafina y olefina de la técnica anterior. Dichos catalizadores de fluoruro de hidrógeno convencionales contienen de aproximadamente 75 a aproximadamente 95% en peso de ácido valorable; no obstante, se ha encontrado que proporciona los mejores resultados un contenido de ácido valorable entre aproximadamente 80 y

aproximadamente 90% en peso en el catalizador de alcoholación. Dichos catalizadores convencionales de fluoruro de hidrógeno contienen menos de aproximadamente 5% en peso de agua, prefiriéndose menos de aproximadamente 1% en peso de agua. El resto del catalizador convencional está constituido por diluyentes orgánicos solubles en fluoruro de hidrógeno. En la técnica anterior, la concentración de ácido valorable en catalizadores de alcoholación de fluoruro de hidrógeno ha sido mantenida en el nivel deseado retirando de modo continuo o intermitente una pequeña cantidad del catalizador de la circulación en el sistema reactor-sedimentador y haciendo pasar la porción retirada de catalizador a un sistema de regeneración de catalizador. En un sistema convencional de regeneración de catalizador se separa fluoruro de hidrógeno relativamente puro de una mezcla de ebullición constante de agua y fluoruro de hidrógeno y de compuestos orgánicos solubles en fluoruro de hidrógeno, pesados, tales como polímeros y fluoruros orgánicos. El fluoruro de hidrógeno relativamente puro producido por regeneración convencional ha sido hecho pasar, en la técnica anterior, directamente de retorno a la fase de catalizador primaria que está en circulación en el sistema de reactor-sedimentador. Añadiendo una cantidad controlada de fluoruro de hidrógeno puro al catalizador circulante y retirando simultáneamente una cantidad controlada del catalizador diluido, se ha man-

tenido una concentración de ácido valorable en el catalizador compensando la dilución y contaminación del catalizador. La contaminación y la dilución del catalizador son causadas al menos en parte por agua existente en las materias primas de alimentación reaccionantes hidrocarbonadas, por formación de polímero en el reactor de alcoholación, etc., que dan lugar a la acumulación de diluyentes y contaminantes en el catalizador circulante a una velocidad lenta pero relativamente constante.

La cantidad de catalizador de alta concentración requerido para ser mezclado con el catalizador de concentración menor para mantener el equilibrio de material deseado, y la concentración de ácido deseada en la fase de catalizador de concentración menor variará de acuerdo con las concentraciones respectivas de las dos fases de catalizador, del grado de dilución de la fase de catalizador de concentración menor, etc., y todo ello resultará evidente para los expertos en la técnica de alcoholación.

Son conocidos en la técnica un gran número de reactores de alcoholación para utilizarse en el procedimiento de este invento. Por ejemplo, pero no a título de limitación, los reactores de alcoholación-refrigerantes descritos en las patentes de los Estados Unidos 3.456.033, 3.469.949 y 3.501.536, cuyas enseñanzas se incorporan aquí como referencia, pueden ser empleados apropiadamente en el presente

procedimiento. Condiciones de alcoholación particulares necesariamente asociadas con la utilización de un reactor de alcoholación, o reactor-refrigerante particular, tal como las que se describen en las patentes antes enumeradas o en conexión con otros reactores de alcoholación convencionales apropiados, son también bien conocidas y pueden utilizarse en formas de realización del presente invento en conexión con la descripción detallada de las condiciones de alcoholación utilizadas en un reactor-refrigerante, que se dan seguidamente.

Condiciones de alcoholación empleadas en el reactor-refrigerante en el presente procedimiento incluyen una temperatura de aproximadamente -18°C a aproximadamente 93°C , una presión suficiente para mantener a los reaccionantes, al catalizador y al producto de reacción en la fase líquida, una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1 o más, y una proporción molar de isoparafina/olefina de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 30:1 y un tiempo de contacto de aproximadamente 0,1 minutos a aproximadamente 5 minutos. Cuando son empleados los reaccionantes preferidos, isobutano y olefinas $\text{C}_3\text{-C}_5$, las condiciones de alcoholación preferidas incluyen una temperatura de aproximadamente 10 a aproximadamente 52°C , una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de aproximadamente 1,5:1, a aproximadamente 2,5:1

y un tiempo de contacto de aproximadamente 0,2 minutos a aproximadamente 2 minutos. El catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno es generalmente inmisible con el reaccionante de isoparafina y con los productos de reacción de alcoholación formados en el reactor de alcoholación, de manera que se emplean generalmente en el reactor de alcoholación diferentes medios para mezclar o agitar la fase de catalizador de concentración menor y los hidrocarburos, con el fin de proporcionar la mezcla de reacción, o emulsión, de catalizador e hidrocarburos inmiscibles. Algún medio de eliminación de calor es generalmente necesario para un funcionamiento satisfactorio del reactor de alcoholación. Son conocidos en la técnica diferentes medios para lograr el control de la retirada de calor y de la temperatura en el reactor de alcoholación, cualquiera de los cuales puede ser empleado apropiadamente en el presente procedimiento. Por ejemplo, en una forma de realización preferida el calor generado como calor de reacción en el reactor de alcoholación puede ser eliminado de la mezcla de reacción por utilización de una combinación de reactor-refrigerante, que incluye intercambio de calor indirecto entre un fluido refrigerante y la mezcla de reacción dentro del reactor-refrigerante. Una refrigeración previa de los reaccionantes hidrocarbonados o del catalizador de alcoholación de fluoruro de hidrógeno ha sido también utilizada con el fin de

mantener la deseada temperatura en el reactor-refrigerante.

Una variedad de recipientes que son apropiados para utilizarse en la sedimentación de la mezcla de reacción con el fin de separar una fase de hidrocarburos con respecto de la fase de catalizador de concentración más baja, son bien conocidos en la técnica de alcoholación. El flúido saliente procedente del reactor de alcoholación es sedimentado convencionalmente para separar una fase de hidrocarburos con respecto del catalizador de alcoholación. La fase de hidrocarburos contiene el producto de reacción de alcoholación e isoparafina en exceso. Los hidrocarburos y el catalizador son mantenidos aproximadamente a la misma presión y a la misma temperatura en la operación de sedimentación que las que se utilizan en el reactor de alcoholación.

En operaciones de alcoholación de la técnica anterior que utilizan un difusor, la mezcla de reacción era hecha pasar directamente desde el reactor de alcoholación al difusor. La mezcla de reacción retirada del difusor era cargada en un sedimentador convencional para obtener una separación completa de las fases de catalizador y de hidrocarburos. En el presente procedimiento, en contraste con ello, el flúido saliente de hidrocarburos procedente del reactor de alcoholación es separado completamente de la fase de catalizador de concentración más baja, mediante sedimentación. La fase de catalizador de concentración más baja es luego

recirculada directamente al reactor de alcoholación, mientras que la fase de hidrocarburos resultante es hecha pasar al difusor de alcoholación donde es mezclada con el catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración más alta que se describe seguidamente.

La fase de hidrocarburos recuperada de la primera operación de sedimentación en el presente procedimiento es mezclada con una fase de catalizador de fluoruro de hidrógeno que contiene desde aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 98% en peso de ácido valorable en un difusor de alcoholación. La fase de catalizador de fluoruro de hidrógeno que se emplea en el difusor contiene preferiblemente alrededor de 95% en peso de ácido valorable, o más, y en cualquier caso es esencial para el presente procedimiento que la fase de catalizador empleada en el difusor tenga un contenido mayor de ácido valorable que la concentración de ácido en la fase de catalizador de concentración más baja que se utiliza en el reactor de alcoholación. El contenido de ácido relativamente alto de la fase de catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración que se utiliza en el difusor es proporcionado preferiblemente durante el funcionamiento normal del procedimiento cargando fluoruro de hidrógeno sustancialmente puro procedente de diversos manantiales convencionales dentro de la fase de catalizador de alta concentración, según se necesita para mantener una al-

ta concentración de ácido. Por ejemplo, puede obtenerse fluoruro de hidrógeno sustancialmente puro como ácido de nueva aportación de un manantial del exterior de la operación de alcoholación, así como también de sistemas convencionales de regeneración de catalizador que forman una parte normal de operaciones de alcoholación. Fluoruro de hidrógeno sustancialmente puro puede ser recuperado también como una fase separada que se sedimenta en diversos recipientes colectores, sedimentadores, etc., en los equipos convencionales de fraccionamiento y purificación que se utilizan en operaciones de alcoholación. Dichos manantiales de fluoruro de hidrógeno sustancialmente puros son bien conocidos para los expertos en la técnica de alcoholación. Empleando la fase de catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración en el difusor de alcoholación, los efectos beneficiosos sobre la calidad del producto alcoholado, que se obtienen cuando se emplea un difusor son en realidad mejorados con respecto a la utilización convencional de un difusor.

También es esencial para la práctica del presente invento que el ácido de concentración más alta contenga suficiente cantidad de diluyente orgánico para atenuar la alta actividad del ácido HF puro. El ácido debe contener 2 a 10% en peso, y preferiblemente aproximadamente 5% en peso de diluyente orgánico para un funcionamiento óptimo del difusor-sedimentador. El catalizador de alta concentración es parti-

cularmente eficaz para producir la deseada isomerización de hidrocarburos alquilatos de índice de octano menor para proporcionar productos de mayor índice de octano. El catalizador de alta concentración es también muy eficaz para eliminar fluoruros de alcoholo indeseables que pueden estar presentes en los hidrocarburos que contienen alquilato. En caso contrario tales fluoruros de alcoholo son difíciles de separar del producto alquilato, ya que con frecuencia tienen un margen de ebullición similar al del alquilato. Manteniendo una fase catalítica distinta y separada de catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración y utilizando manantiales convencionales de fluoruro de hidrógeno relativamente puro y diluyentes orgánicos convencionales para proporcionar dicha fase de catalizador de alta concentración, el presente procedimiento proporciona un método conveniente y económico para utilizar el catalizador de alta concentración que puede obtenerse en una operación de alcohilación.

Aunque no es esencial para la realización del presente procedimiento, la utilización de una fase separada de catalizador de alta concentración en el difusor es particularmente ventajosa cuando se desea utilizar una proporción en volumen baja de catalizador/hidrocarburo en el difusor de alcohilación con el fin de reducir los requisitos de existencias de catalizador en la operación de alcohila-

ción global. Tal como se discute anteriormente, un catalizador de alta concentración es más eficaz en el difusor de alcoholación que lo es un catalizador convencional de baja concentración de ácido; no obstante, el catalizador de baja concentración de ácido proporciona resultados superiores cuando se utiliza como un catalizador de alcoholación. Utilizando los métodos de alcoholación de la técnica anterior, no ha sido posible emplear más de una fase de catalizador en la operación de alcoholación global, de manera que no puede obtenerse de este modo el rendimiento máximo ni en el reactor de alcoholación ni en el difusor de alcoholación. Empleando el presente procedimiento, se puede hacer un mejor uso tanto del reactor de alcoholación como del difusor. Por ejemplo, un óptimo uso del reactor de alcoholación requiere una cantidad relativamente grande de catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración menor, mientras que una cantidad relativamente pequeña de catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración mayor es preferible en el difusor. Utilizando la fase de catalizador de alta concentración con una proporción en volumen relativamente baja de catalizador/hidrocarburo en el difusor, el presente procedimiento puede utilizarse para evitar las existencias de catalizador globales muy grandes que han caracterizado a la utilización, según la técnica anterior, de difusores de alcoholación. La utilización de ácido de alta concentración,

5 atenuado con diluyente orgánico, en el difusor-sedimentador evita también la formación de indeseables alcoholatos de elevado punto final, que aparece en los métodos de la técnica anterior que utilizan un ácido HF libre de diluyentes orgánicos para entrar en contacto con fluoruros de alcoholo. Además, el ácido de alta concentración del presente invento favorecerá la isomerización de alcoholato, ya que el ácido contiene diluyente orgánico. Un catalizador de ácido HF puro no actúa como un catalizador de isomerización satisfactorio, en este servicio. Al mismo tiempo, se mejora la calidad del alcoholato mediante la utilización de catalizador de concentración más alta, de modo que la baja proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo empleada en el difusor no da como resultado efectos desfavorables sobre la calidad del alcoholato.

10 En el presente procedimiento, después de que la fase de hidrocarburos ha sido separada del catalizador de alcoholación de concentración menor, la fase de hidrocarburos y el catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración mayor son cargados en el difusor en una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo entre aproximadamente 0,01:1 y aproximadamente 5:1. Preferiblemente, la proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo de la mezcla de catalizador e hidrocarburos hecha pasar dentro del difusor es mantenida dentro del margen de aproximadamente 0,01 : 1

a aproximadamente 1:1, y un margen de trabajo particularmente preferido en el presente procedimiento incluye una proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo entre aproximadamente 0,05 : 1 y aproximadamente 0,15 : 1.

5 La fase de catalizador de concentración menor, sedimentada, es recirculada preferiblemente desde el primer sedimentador directamente de retorno al reactor de alcoholación. Dado que sólo una pequeña cantidad del catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración menor que se utiliza en el reactor de alcoholación del presente procedimiento es empleado en el difusor, para suministrar diluyente orgánico al ácido de concentración mayor existente en él, se puede obtener una reducción muy importante de requisitos de existencias de catalizador globales cuando se emplea en el difusor de alcoholación la proporción en volumen baja, preferida, de catalizador/hidrocarburo. Los beneficios obtenidos empleando el difusor en la operación de alcoholación del presente procedimiento se obtienen plenamente haciendo pasar la mezcla de catalizador e hidrocarburo dentro del difusor con una baja proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo, y el funcionamiento del difusor es mejorado por la utilización de la fase de catalizador de alta concentración en el difusor. Utilizando la baja proporción en volumen, preferida, de catalizador/hidrocarburo solamente en el difusor, y no en el reactor de alcoholación, se puede

10

15

20

25

mantener la requerida alta proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo en el reactor de alcoholación con el fin de evitar un alto grado de polimerización de olefinas en el reactor, al tiempo que simultáneamente son mejorados los beneficios del difusor y se evitan las desventajas de la utilización de difusores de alcoholación de la técnica anterior.

La zona de difusión empleada en el presente procedimiento puede ser cualquier difusor de alcoholación apropiado o cualquier otro recipiente apropiado conocido para los expertos en la técnica. Por ejemplo, los difusores mostrados y descritos en las patentes de los Estados Unidos números 3.560.587 y 3.607.970 pueden ser empleados apropiadamente en el presente procedimiento. Una variedad de otros recipientes que pueden ser empleados apropiadamente como un difusor de alcoholación en el presente procedimiento resultarán también evidentes para los expertos en la técnica. Difusores de alcoholación convencionales son típicamente recipientes equipados con bandejas perforadas, secciones de desviadores o similares con el fin de mantener el catalizador de alta concentración y los hidrocarburos mezclados que son cargados en él en la forma de una mezcla o emulsión bastante homogénea para el tiempo de contacto deseado en el difusor.

Condiciones de difusión en el presente procedi-

miento, además de la proporción en volumen de catalizador/
hidrocarburo que antes se describe incluyen también, una
temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 490°C.,
una presión suficiente para mantener al catalizador y al
5 hidrocarburo cargados en el difusor en la fase líquida, y
un tiempo de contacto de aproximadamente 2 minutos a apro-
ximadamente 60 minutos en el difusor. Preferiblemente, se
emplea un tiempo de contacto entre el catalizador de alta
concentración y los hidrocarburos en el difusor de aproxi-
10 madamente 5 minutos a aproximadamente 20 minutos.

La mezcla de catalizador e hidrocarburos retirada
de la zona de difusión después del tiempo de permanencia
deseado es hecha pasar a un sedimentador convencional, en
donde el fluido saliente del difusor es sedimentado de la
15 manera convencional para separar el catalizador de alta
concentración con respecto de la fase de hidrocarburos. La
fase de hidrocarburos sedimentada recuperada del segundo
sedimentador es hecha pasar a operaciones de separación
convencionales adicionales, tales como fraccionamiento,
20 con el fin de recuperar el producto alcohilato y separar
isoparafinas en exceso para su recirculación adicional con-
vencional al reactor de alcohilación.

La fase de catalizador de alta concentración
recuperada sedimentando el fluido saliente procedente del
25 difusor es generalmente recirculada al difusor para utili-

zación adicional tal como se describe arriba. Una porción de la fase de catalizador de alta concentración puede ser mezclada con la fase de catalizador de menor concentración que se utiliza en el reactor de alcoholación con el fin de mantener la deseada concentración de ácido en la fase de catalizador de concentración menor y también para proporcionar una suficiente reposición de catalizador de menor concentración para compensar cualesquiera pérdidas del catalizador de menor concentración, por ejemplo, para regeneración, disolución en hidrocarburos sedimentados, etc. En una forma preferida de realización del presente procedimiento, cantidades controladas de la fase de catalizador de concentración menor son mezcladas con la fase de catalizador de concentración mayor con el fin de proporcionar el volumen necesario de catalizador de mayor concentración. No obstante, es esencial mantener la fase de catalizador de menor concentración esencialmente separada de la fase de catalizador de mayor concentración durante operaciones normales con el fin de mantener las dos fases de catalizador distintas a diferentes concentraciones de ácido valorable.

El producto de reacción de alcoholación producido en el presente procedimiento cuando se emplean los reaccionantes preferidos isobutano y olefinas C_3 y C_4 , incluyen hidrocarburos saturados C_7 y C_8 que resultan de la reacción

de alcoholación del isobutano con las olefinas. Los productos de reacción principales incluyen, por ejemplo, dimetilhexanos y trimetilpentanos. Es bien sabido en la técnica que hidrocarburos más altamente ramificados poseen propiedades superiores como componentes para combustibles de motores, y el presente invento se dirige, en parte, a proporcionar un producto de reacción de alcoholación que contenga una mayor proporción de hidrocarburos más altamente ramificados, tales como trimetilpentanos, a hidrocarburos menos ramificados, tales como dimetilhexanos. Lo que antecede se logra mediante la utilización de la combinación del reactor de alcoholación y del difusor de alcoholación con la utilización de dos fases separadas de catalizador de fluoruro de hidrógeno que difieren en la concentración de ácido valorable. Así, condiciones óptimas de alcoholación son mantenidas tanto en el reactor de alcoholación como en el difusor. Además, la utilización del catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración más alta en el difusor de alcoholación da como resultado un funcionamiento mejorado del difusor cuando es mantenida, incluso en un nivel muy bajo, la proporción en volumen de catalizador/hidrocarburo que se utiliza en el difusor. La utilización de la proporción en volumen baja de catalizador/hidrocarburo, a su vez, da como resultado una reducción sustancial de los requisitos globales de catalizador del procedimiento de alcoholación en contraste con operaciones de alcoholación de la técnica anterior

5 que emplean un difusor. Por lo tanto, es evidente que el presente invento crea un procedimiento para producir productos superiores de alcohilato para combustibles de motores por un método más económico y conveniente que el que estaba disponible en la técnica anterior.

FORMA DE REALIZACION ILUSTRATIVA

10 Con el fin de ilustrar un modo preferido de funcionamiento del procedimiento del presente invento, se emplea un sistema idéntico al mostrado en los dibujos ane-
jos. Alimentación para alcohilación de isobutano conven-
cional de nueva aportación y de recirculación y alimenta-
ción para alcohilación convencional de butilenos de nueva
15 aportación son hechas pasar dentro del sistema a través de conductos 1 y 2 con el caudal de 7.314.000 litros por día y con una proporción molar de isobutano/butileno de aproximadamente 10:1. La corriente de carga de hidrocarburos en el reactor así formada es hecha pasar a través de los conductos 1, 3 y 4 dentro del reactor 5. Cataliza-
20 dor de alcohilación de fluoruro de hidrógeno de baja concentración (ligeramente mayor de 85% en peso de ácido valorable) es hecho pasar dentro del reactor 5 por la vía del conducto 11 con el caudal de 10.732.500 litros por día. El catalizador y los hidrocarburos cargados en el
25 reactor 5 son puestos en contacto y mezclados allí duran-

te un tiempo de contacto de 0,5 minutos a una temperatura de 32°C y a una presión suficiente para mantener a los hidrocarburos y al catalizador en forma de líquidos. La mezcla de reacción de catalizador e hidrocarburos formada en el reactor 5, subsiguientemente a la reacción de sustancialmente la totalidad de las olefinas cargadas en el reactor, es retirada del reactor 5 y hecha pasar a través del conducto 8 al sedimentador 9. Esta última operación está en contraste con la operación de alcoholación de la técnica anterior que utiliza un difusor, en que la mezcla de reacción retirada del reactor de alcoholación es hecha pasar directamente a un difusor. En el presente procedimiento mezcla de reacción es sedimentada continuamente en el sedimentador 9 para separar el catalizador de concentración más baja desde una fase de hidrocarburos. Catalizador de menor concentración, sedimentado, es retirado del sedimentador 9 con el caudal de 10.660.950 litros por día, y es hecho pasar a través del conducto 10 dentro del conducto 11. La válvula 16 hace pasar 59.625 litros por día del catalizador de concentración más baja al difusor-sedimentador a través de la conducción 12. Una corriente de retorno de catalizador de concentración más baja es retirada del conducto 11 a través del conducto 13 con el caudal de 55.650 litros por día, y es hecha pasar a los medios de regeneración de catalizador no mostrados. Una fase de hidrocarburos

sedimentada, que contiene principalmente isobutano, hidrocarburos alcohilatos y algo de fluoruro de hidrógeno disuelto, es retirada del sedimentador 9, a través del conducto 14 con el caudal de 6.360.000 litros por día de isobutano, 795.000 litros por día de hidrocarburos alcohilatos y 71.550 litros por día de fluoruro de hidrógeno disuelto. La corriente de hidrocarburos en el conducto 14 es hecha pasar dentro del conducto 17 y es mezclada allí con fluoruro de hidrógeno (aproximadamente al 95% en peso de fluoruro de hidrógeno) procedente del conducto 15 que es hecho pasar dentro del conducto 17 con el caudal de aproximadamente 643.950 litros por día. La mezcla de hidrocarburos y de catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración es hecha pasar desde el conducto 17 al difusor 18. En el difusor 18, el catalizador de alta concentración y los hidrocarburos mezclados son mantenidos en contacto íntimo durante un tiempo de contacto de aproximadamente 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 32°C y a una presión suficiente para mantener a los hidrocarburos y al catalizador en forma de líquidos. Utilizando el presente procedimiento, puede utilizarse en un difusor una cantidad de fluoruro de hidrógeno sustancialmente menor que lo que ha sido posible hasta ahora en operaciones de alcohilación de la técnica anterior, que incluyen un difusor. La utilización de catalizador de alta concentración

5

10

15

20

25

en el difusor 18 proporciona resultados óptimos en el difusor, mientras que la proporción en volumen relativamente alta (1,5:1) de catalizador/hidrocarburo que se utiliza en el reactor 5 tampoco necesita ser utilizada en el difusor 18, tal como resultaba necesario en la técnica anterior. La mezcla de catalizador de fluoruro de hidrógeno de alta concentración y de hidrocarburos es retirada del difusor 18 después de un tiempo de contacto de aproximadamente 10 minutos y es hecha pasar a través del conducto 19 dentro del sedimentador 20. En el sedimentador 20, una fase de fluoruro de hidrógeno de alta concentración, de aproximadamente 95% en peso, es separada de una fase de hidrocarburos. La fase de hidrocarburos separada en el sedimentador 20 es retirada a través del conducto 21 y hecha pasar, en el caudal de 6.360.000 litros por día de isobutano, 795.000 litros por día de hidrocarburos alcoholatos y 71.550 litros por día de fluoruro de hidrógeno disuelto, a operaciones convencionales de fraccionamiento y purificación para la recuperación del producto alcoholato y para la separación y recirculación de isobutano y fluoruro de hidrógeno. La fase de catalizador de alta concentración formada en el sedimentador 20 es retirada a través del conducto 22 en el caudal de 643.950 litros por día. Las válvulas 24 y 26 son ajustadas de manera que una primera porción de la corriente de fluoruro de hidrógeno en el conducto 22 es hecha pa-

sar dentro del conducto 23 en el caudal de 147.075 litros por día y una segunda porción es hecha pasar dentro del conducto 25 en el caudal de 178.875 litros por día. El catalizador de alta concentración en el conducto 25 es hecho pasar dentro del conducto 11 con el fin de reemplazar el fluoruro de hidrógeno perdido a partir de la fase de catalizador de concentración menor, empleada en el reactor 5.

5 Fluoruro de hidrógeno sustancialmente puro es hecho pasar a la operación a través del conducto 15 en el caudal de

10 119.250 litros . por día. El fluoruro de hidrógeno sustancialmente puro hecho pasar dentro del conducto 15 es proporcionado por regeneración convencional del catalizador de baja concentración retirado de la operación a través del

15 conducto 13 y por recuperación convencional de fluoruro de hidrógeno disuelto en la fase de hidrocarburos que es sacada de la operación a través del conducto 21. La fase de catalizador de alta concentración en el conducto 23 es hecha pasar dentro del conducto 15 y la corriente de catalizador resultante es hecha pasar dentro del conducto 17 en

20 el caudal de 643.950 .litros por día.

REIVINDICACIONES

1ª.- Un procedimiento para obtener un producto de reacción de alcoholación a partir de una isoparafina y una olefina, que comprende las operaciones de: (a) hacer reaccionar dicha olefina con dicha isoparafina en mezcla con un catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración relativamente baja que contiene 75 a 95% en peso de HF con una proporción de catalizador a hidrocarburo de 1:1 a 5:1; (b) sedimentar la mezcla de reacción resultante para separarla en una fase de hidrocarburos y en una fase de catalizador; (c) mezclar con dicha fase de hidrocarburos, sin adición de más cantidad de olefina, un catalizador de concentración relativamente alta de fluoruro de hidrógeno y diluyente orgánico que contiene 90 a 98% en peso de HF, y más HF que el contenido en dicho catalizador de concentración relativamente baja en una menor proporción en volumen de catalizador a hidrocarburo que en la operación (a); (d) introducir la mezcla resultante en una zona de difusión y en ella isomerizar hidrocarburos alcoholatos de índice de octano menor para formar hidrocarburos alcoholatos de índice de octano mayor, convertir fluoruros de alcoholo en alcoholato de alta calidad y ácido HF, manteniendo a la mezcla últimamente mencionada en la zona de difusión a una temperatura de 10 a 49°C durante 5 a 20 minutos;


(e) separar el fluido saliente de la zona de difusión en una segunda fase de hidrocarburos y en una segunda fase de catalizador; y (f) recuperar dicho producto de reacción de alcoholación de dicha segunda fase de hidrocarburos.

5 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que al menos una porción de dicha segunda fase de catalizador es suministrada a la operación (a).

10 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que la concentración de dicha segunda fase de catalizador es controlada mezclando fluoruro de hidrógeno sustancialmente puro con dicho catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración baja procedente de la operación (a).

15 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que el catalizador de fluoruro de hidrógeno de concentración relativamente alta en la operación (c) contiene aproximadamente 95% en peso de ácido HF y aproximadamente 5% en peso de diluyente orgánico.

20 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que al menos una porción de dicha segunda fase de catalizador es recirculada a dicha zona de difusión después de separación con respecto de dicha segunda fase hidrocarbonada.

25  6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 1% en volumen de dicha segunda fase de catalizador es introdu-

cido en dicha zona de difusión por cada volumen de dicha primera fase de hidrocarburos que se introduce en dicha zona de difusión.

5

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicha fase de catalizador de baja concentración contiene 80 a 98% en peso de HF.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicha isoparafina es isobutano.

10

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho agente con acción de olefina es una monocolefina seleccionada de propileno, butenos y pentenos.

15

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho agente con acción de olefina es un fluoruro de alcoholo seleccionado de fluoruro de propilo, fluoruros de butilo y fluoruros de pentilo.

11ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN PRODUCTO DE REACCION DE ALCOHILACION.

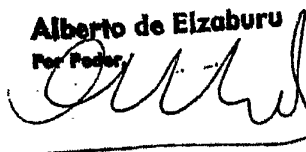
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

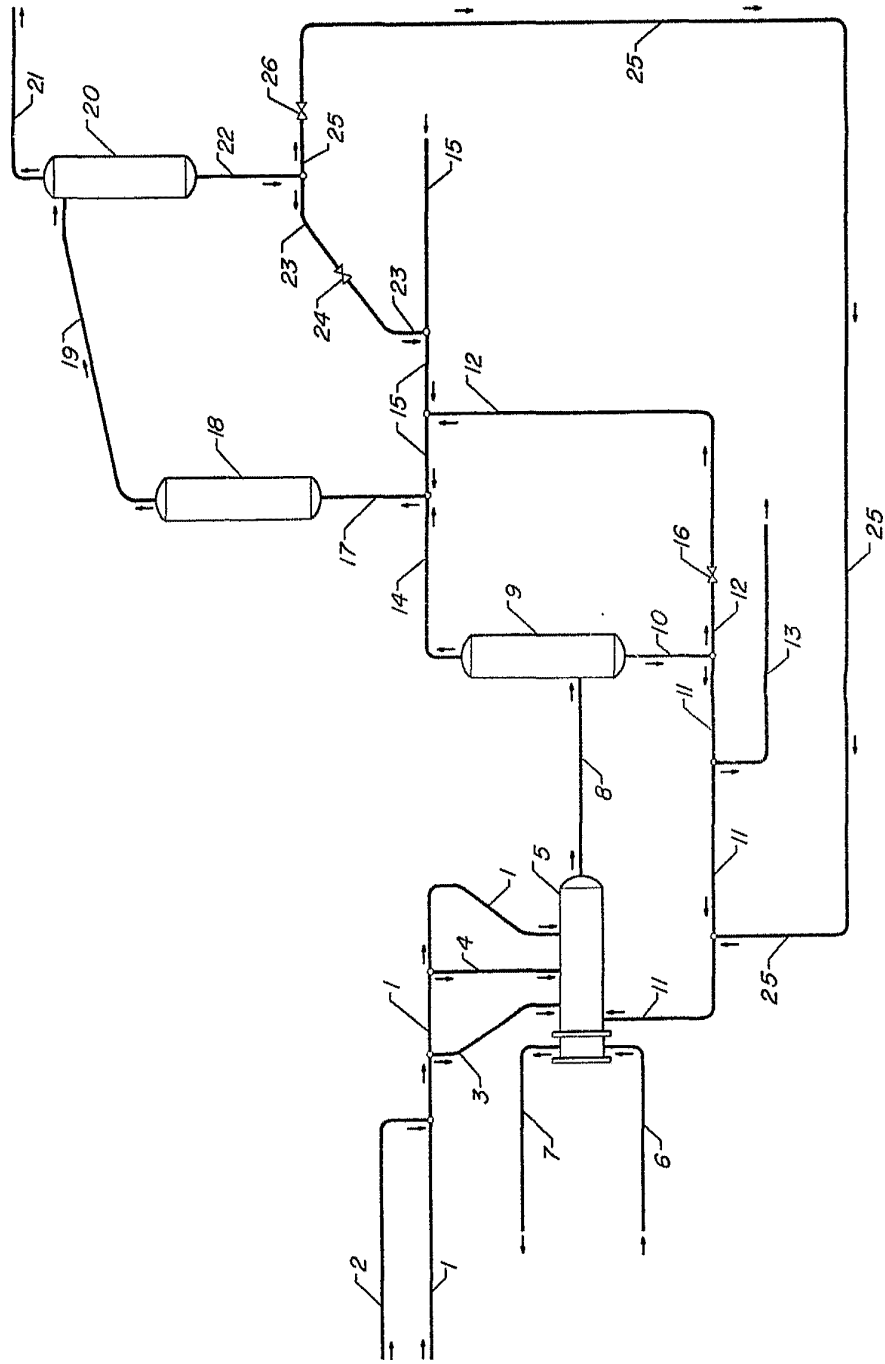
Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 09.OCT.1976

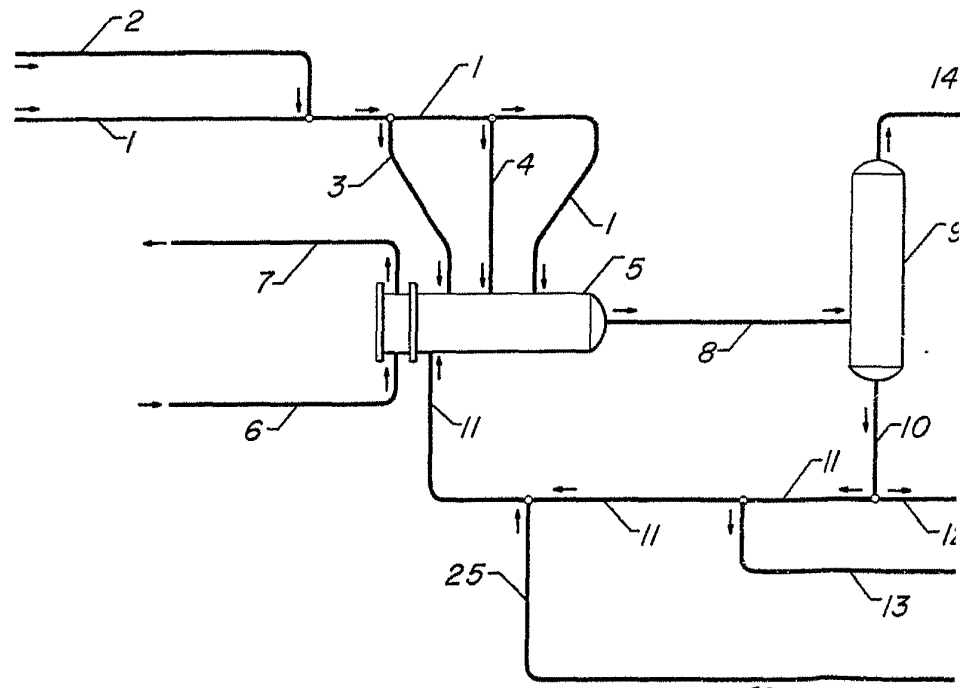
P.A.

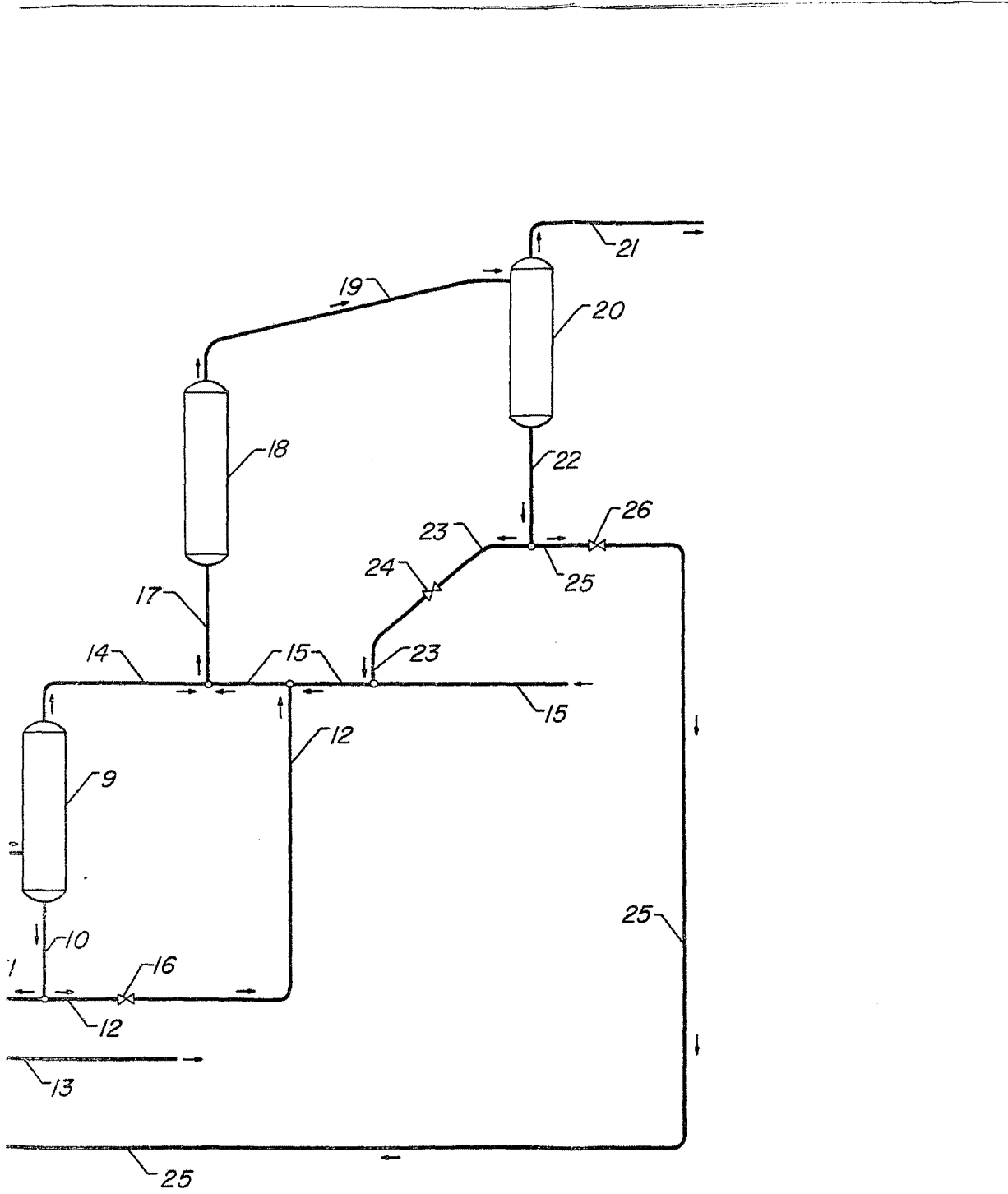
Alberto de Elizaburu
Por Poder





Alberto da Silveira
Proj. Eng.
[Signature]





Alberto da Sistoero
Per Poles