(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 272 370**

(51) Int. Cl.:
C10G 69/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **01107717 .9**
(86) Fecha de presentación : **30.03.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1138750**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2001**

(54) Título: **Proceso integrado de hidroisomerización/alquilación.**

(30) Prioridad: **31.03.2000 US 539948**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

(73) Titular/es: **ConocoPhillips Company**
216 Patent Library Building
Bartlesville Technology Center
Bartlesville, Oklahoma 74004, US

(72) Inventor/es: **Randolph, Bruce B.**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Proceso integrado de hidroisomerización/alquilación.

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para producir componentes de mezcla de gasolina. Más específicamente, esta invención se refiere al procesado de hidrocarburos parafínicos y olefínicos en un sistema integrado para producir componentes de mezcla de gasolina.

Recientes ordenanzas gubernamentales en respuesta a la Ley de Aire Limpio de 1990 han resultado en el requerimiento de que la gasolina de automóvil se formule de nuevo para incluir mayores niveles de concentración de oxigenados y concentraciones inferiores de hidrocarburos aromáticos y olefínicos. Otras ordenanzas semejantes requieren reducciones en la presión de vapor de la gasolina permisible.

Sin embargo, la eliminación de al menos algunos de los hidrocarburos aromáticos y olefínicos de la gasolina ordinaria, debido a restricciones sobre las concentraciones de hidrocarburos aromáticos y olefínicos, y la eliminación de butano normal de la gasolina ordinaria, debido a restricciones sobre la presión de vapor permisible, resultarán en la reducción del octanaje de la gasolina ordinaria disponible.

Además, las olefinas C_5 contenidas en algunas materias primas de mezcla de gasolina tienen buenas características de octanaje, pero son también muy volátiles y contribuyen enormemente a la formación de ozono y niebla tóxica en la atmósfera baja. Por esta razón, hay un incentivo para eliminar las olefinas C_5 de la gasolina, sin embargo, el octanaje perdido a causa de tal eliminación tiene que ser reemplazado. Por tanto, el desarrollo de un proceso para convertir olefinas C_5 en una materia prima de mezcla de gasolina de baja presión de vapor y alto octanaje debería ser una aportación significativa a la técnica y a la economía.

El documento EP-A-0 505 843 describe un proceso de procesado de olefina integrado, en donde las olefinas se someten a hidroisomerización, seguido por eterificación. Aquellos compuestos de olefina que no se eterifican, se alquilan. El documento US-A-2 387 309 se refiere a la conversión de aceites de hidrocarburos, incluyendo los procesos de craqueo y alquilación. El documento US-A-2 276 171 se refiere a un proceso en donde las gasolinas volátiles de convierten mediante una combinación de etapas de tratamiento en gasolina de alto octanaje.

Compendio de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso integrado para mejorar parafinas y olefinas para producir valiosos componentes de mezcla de gasolina.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un proceso integrado para mejorar parafinas y olefinas, que reduce los costes de operación relacionados con los componentes de mezcla de gasolina producidos.

Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar un proceso integrado para mejorar una materia prima de mezcla de gasolina mediante la reducción de la concentración de olefina C_5 mientras se mantiene su índice de octano.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto un proceso, como se define en la reivindicación 1, para mejorar parafinas y olefinas, que comprende las etapas de:

a) hidroisomerización de dicha materia prima de alimentación de hidrocarburos en una zona de hidroisomerización a fin de producir una corriente de hidroisomerizado; y

b) paso de dicha corriente de hidroisomerizado hacia una unidad de alquilación y alquilación de dicha corriente de hidroisomerizado mediante un hidrocarburo parafínico de cadena ramificada para producir una corriente de alquilato.

Otros objetos y ventajas se harán evidentes a partir de la descripción detallada y de las reivindicaciones añadidas.

Breve descripción del dibujo

La Figura es un diagrama de flujo esquemático que presenta una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El proceso de la presente invención, como se define en la reivindicación 1, comprende, se compone, o consta esencialmente de la hidroisomerización de una materia prima de alimentación de hidrocarburos que comprende, se compone, o consta esencialmente de al menos una olefina C_5 a fin de producir una corriente de hidroisomerizado; y, alquilación de al menos una parte de la corriente de hidroisomerizado mediante un hidrocarburo parafínico de cadena ramificada para producir una corriente de alquilato.

La olefina C_5 de la materia prima de alimentación de hidrocarburos puede comprender, componerse, o constar esencialmente de una olefina seleccionada a partir del grupo que se compone de 2-penteno, 2-metil-buteno-2, 1-penteno, 3-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-1, isopreno, piperileno, ciclopenteno, y combinaciones de dos o más cualesquiera de ellos.

La materia prima de alimentación de hidrocarburos puede ser cualquier corriente de hidrocarburos de la gama de la gasolina que contenga al menos una olefina C_5. Más típicamente, la materia prima de alimentación de hidrocarburos es una fracción C_5 separada de una corriente de hidrocarburos de la gama de la gasolina que comprende hidrocarburos que tengan al menos tres átomos de carbono por molécula y, preferiblemente al menos 5 átomos de carbono por molécula, y la otra fracción separada es una materia prima de mezcla de gasolina C_6+. La corriente de hidrocarburos de la gama de la gasolina puede incluir gasolinas obtenidas a partir de un proceso de craqueo catalítico, un proceso de craqueo térmico, naftas, gasóleos, reformados, gasolina de destilación, y semejantes. La fuente más adecuada para la corriente de hidrocarburos de la gama de la gasolina es un proceso de craqueo catalítico.

La hidroisomerización de la materia prima de alimentación de hidrocarburos incluye: 1) hidrogenación de isopreno y piperileno a mono-olefinas; 2) conversión de una parte del ciclopenteno en ciclopentano; y 3) isomerización de una parte del 1-penteno a 2-penteno.

La hidroisomerización de la materia prima de alimentación de hidrocarburos se realiza en una zona de hidroisomerización que incluye un catalizador de hidroisomerización, la presencia de hidrógeno, y que opera bajo condiciones de hidroisomerización adecuadas para hidrogenar diolefinas a mono-olefinas y para isomerizar mono-olefinas. Preferiblemente, las condiciones de hidroisomerización incluyen una temperatura en el margen de -18 a 260ºC (0ºF a 500ºF), más preferiblemente desde 24 a 204ºC (75ºF a 400ºF), y lo más preferiblemente desde 37,8 a 93,3ºC (100ºF a 200ºF); una presión en el margen de 0,69 a 10,35 MPa manométrica (100 psig a 1500 psig), más preferiblemente desde 1,04 a 6,9 MPa manométrica (150 psig a 1000 psig), y lo más preferiblemente desde 1,38 a 4,14 MPa manométrica (200 psig a 600 psig); y una velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) en el margen de 0,01 h^{-1} a 100 h^{-1}, más preferiblemente desde 1 h^{-1} a 50 h^{-1}, y lo más preferiblemente desde 5 h^{-1} a 15 h^{-1}.

El término VEHL, como se emplea en la presente memoria, significará la relación numérica de la velocidad a la cual se carga una alimentación de hidrocarburo a la zona de hidroisomerización en centímetros cúbicos/por hora dividido por el número de centímetros cúbicos de catalizador contenidos en la zona de hidroisomerización.

El catalizador de hidroisomerización es preferiblemente un catalizador de doble función capaz de hidrogenar diolefinas a mono-olefinas e isomerizar mono-olefinas. El catalizador de hidroisomerización más preferido comprende paladio y alúmina.

El hidrógeno está presente en la zona de hidroisomerización en un nivel tal que la relación molar de hidrógeno a diolefina está en el margen de 0,5 a 50, más preferiblemente desde 1 a 20, y lo más preferiblemente desde 3 a 6.

La corriente de hidroisomerizado producida contiene concentraciones reducidas de isopreno, piperileno y ciclopenteno cuando se compara con la materia prima de alimentación de hidrocarburos. La presencia de isopreno, piperileno y ciclopenteno en una alimentación a un proceso de alquilación puede resultar en una producción acrecentada de aceite soluble ácido (ASA). ASA es un indeseable subproducto de alquilación que comprende polímeros combinados que son aceites sumamente olefínicos.

También, debido a la isomerización de 1-penteno a 2-penteno, la relación molar de 2-penteno a 1-penteno en la corriente de hidroisomerizado es más alta que la relación molar de 2-penteno a 1-penteno en la materia prima de alimentación de hidrocarburos.

La alquilación de la corriente de hidroisomerizado se realiza en una unidad de alquilación y bajo condiciones de alquilación adecuadas para alquilar la corriente de hidroisomerizado mediante un hidrocarburo parafínico de cadena ramificada para producir una corriente de alquilato.

Facultativamente, una corriente de olefina ligera que comprende, se compone, o consta esencialmente de una olefina seleccionada a partir del grupo que se compone de i-propileno, i-buteno, 2-butenos, 1-butenos, y combinaciones de dos o más cualesquiera de ellos, se puede combinar con y convertirse en una parte de la corriente de hidroisomerizado antes de la alquilación de la corriente de hidroisomerizado.

Unidades de alquilación adecuadas incluyen, aunque no se limitan a, aquéllas que emplean ácido fluorhídrico (HF), o ácido sulfúrico, o un ácido sólido como un catalizador de alquilación. La unidad de alquilación más adecuada es una unidad de alquilación de HF en donde se alquilan isoparafinas y olefinas mediante contacto con un catalizador de alquilación que comprende ácido fluorhídrico, y facultativamente, un aditivo para reducir la volatilidad, en un reactor vertical (flujo ascendente) con una vía subsiguiente de la mezcla de reacción de alquilación hasta un sedimentador para la separación en una fase de hidrocarburo, que comprende un producto de alquilato y una fase de mezcla de catalizador de alquilación, que comprende el catalizador de alquilación y un subproducto de reacción ASA. Al menos una parte de la fase de hidrocarburo se saca del sedimentador para formar una corriente de alquilato.

El hidrocarburo parafínico de cadena ramificada puede comprender, componerse, o constar esencialmente de un hidrocarburo seleccionado a partir del grupo que se compone de i-butano, i-pentano, y combinaciones suyas.

La corriente de alquilato comprende, se compone, o consta esencialmente de hidrocarburos alquilados que tengan de 5 a 20 átomos de carbono por molécula, hidrocarburos parafínicos de cadena ramificada sin reaccionar, e i-pentano.

En una realización, la corriente de alquilato se separa en una corriente de alquilato C_5+ que comprende, se compone, o consta esencialmente de hidrocarburos que tengan un número mayor que 4 átomos de carbono por molécula, preferiblemente de 5 a 20 átomos de carbono por molécula, y lo más preferiblemente de 5 a 10 átomos de carbono por molécula. La corriente de alquilato C_5+, que tendrá aumentado el octanaje cuando se compara con la corriente de hidroisomerizado, se puede utilizar como una materia prima de mezcla de gasolina.

La corriente de alquilato C_5+ se puede separar en una corriente de i-pentano y una corriente de alquilato C_5+ desisopentanizada. La corriente de i-pentano, alta en octanaje, se puede añadir a la materia prima de mezcla de gasolina C_6+, o si no se puede utilizar como una materia prima de mezcla de gasolina, para reemplazar el octanaje perdido a partir de la separación de las olefinas C_5 de alto octanaje de la corriente de hidrocarburos de la gama de la gasolina, como se describe arriba. Esto resulta en una materia prima de mezcla de gasolina que tiene buena calidad de octanaje y en un contenido en olefina más bajo cuando se compara con la corriente de hidrocarburos de la gama de la gasolina sin procesar descrita arriba.

La corriente de alquilato C_5+ desisopentanizada se puede usar también como una materia prima de mezcla de gasolina separada que tiene buena calidad de octanaje.

En otra realización, además de separar la corriente de alquilato en una corriente de alquilato C_5+, la corriente de alquilato también se puede separar en una corriente de n-butano y una corriente de i-butano. La corriente i-butano se puede recircular a la unidad de alquilación para usarse como el hidrocarburo parafínico de cadena ramificada, o usarse como un componente de mezcla de gasolina. La corriente de n-butano también se puede usar como un componente de mezcla de gasolina, o se puede aislar para usarlo como gas licuado de petróleo (GLP).

En aún otra realización, además de mezclar la corriente de i-pentano en la materia prima de mezcla de gasolina C_6+, la corriente de i-pentano también se puede enviar aguas abajo para procesado adicional, el cual puede incluir desproporcionado en una zona de desproporcionado operada bajo condiciones adecuadas para convertir i-pentano en i-butano e i-hexano. Se describen métodos típicos, aunque seguro que no son los únicos, en las patentes de EE.UU. Nos. 5.900.522; 5.414.184; y 5.489.727.

Ya en relación con la Figura, se ha representado mediante representación esquemática un sistema 10 de proceso de hidroisomerización/alquilación integrado. Una corriente de hidrocarburos de la gama de la gasolina que comprende, se compone, o consta esencialmente de hidrocarburos que tengan al menos tres átomos de carbono por molécula se introduce en el primer separador 12, lo cual define una primera zona de separación, por vía del conducto 14. Una materia prima de alimentación de hidrocarburos que comprende al menos una olefina C_5 se saca por arriba del primer separador 12 por vía del conducto 16 y se introduce en el reactor de hidroisomerización 18, lo cual define una zona de hidroisomerización. Una materia prima de mezcla de gasolina C_6+ se saca del primer separador 12 por vía del conducto 20. Una corriente de hidrógeno se carga al reactor de hidroisomerización 18 por vía de los conductos 22 y 16. Una corriente de hidroisomerizado pasa desde el reactor de hidroisomerización 18 a una unidad de alquilación 24 por vía del conducto 26. Una corriente de olefina ligera que comprende i-propileno, i-buteno, 2-butenos, 1-butenos, y combinaciones de dos o más cualesquiera de ellos, se carga facultativamente a la unidad de alquilación 24 por vía de los conductos 28 y 26. Una corriente de alquilato pasa desde la unidad de alquilación 24 a un segundo separador 30, definiendo una segunda zona de separación, por vía del conducto 32, en donde la corriente de alquilato se separa en varios productos. Una corriente que contiene propano se saca del segundo separador 30 por vía del conducto 34 y se envía aguas abajo para procesado adicional. Una corriente de n-butano se saca del segundo separador 30 por vía del conducto 36.

Una corriente de alquilato C_5+ se saca del separador 30 por vía del conducto 38 y se puede enviar aguas abajo para usarse como una materia prima de mezcla de gasolina. Al menos una parte del alquilato C_5+ se puede también enviar a un tercer separador 40, definiendo una tercera zona de separación, por vía de los conductos 38 y 42 para la separación en una corriente de i-pentano y una corriente de alquilato C_5+ desisopentanizada. La corriente de i-pentano se saca del tercer separador 40 por vía del conducto 44 y se puede usar como una materia prima de mezcla de gasolina, preferiblemente añadida a la materia prima de mezcla de gasolina C_6+ para mejorar su octanaje. La corriente de alquilato C_5+ desisopentanizada se saca del tercer separador 40 por vía del conducto 46 y se puede usar como una materia prima de mezcla de gasolina.

Los siguientes ejemplos demuestran las ventajas de la presente invención. Estos ejemplos sólo tienen propósitos ilustrativos y no se proponen limitar la invención como se expone en la especificación y en las reivindicaciones añadidas.

Ejemplo I

Este ejemplo ilustra los beneficios de hidroisomerizar una alimentación de hidrocarburos que contiene olefina C_5 antes de la alquilación.

El reactor por cargas de alquilación fue un autoclave monel de 300 ml de capacidad conectado en un extremo a un manómetro indicador monel por vía de una tubería monel de 6,35 mm (1/4"), y conectado en el otro extremo a una línea de introducción de alimentación por vía de una tubería monel de 3,18 mm (1/8").

Para cada operación, el catalizador se hizo circular a través del reactor a una velocidad de agitación de 1500 rpm. La composición del catalizador contenía 92% en peso de HF, 1-2% en peso de agua, comprendiendo el balance aceite soluble ácido e hidrocarburos ligeros disueltos.

Operación 1 (control)

Para la Operación 1, se preparó una composición de alimentación (presentada en la Tabla 1), mediante mezcla de componentes puros, para ser representativa de una alimentación de unidad de alquilación que contenga un componente de i-butano y un componente de olefina C_5. El componente de olefina C_5 se mezcló para ser representativo de una corriente de olefina C_5 cruda similar a un corte de C_5 de una corriente de gasolina de craqueo catalítico. La alimentación se alquiló en un reactor por cargas, en el que 127,5 gramos de HF se agitaron a 1500 rpm. La temperatura del reactor fue aproximadamente 35,8ºC (96,5ºF) y la relación de volumen a volumen de ácido HF a hidrocarburo fue 1:1. El HF y el producto de alquilato se recogieron en un sedimentador y se dejó que se separaran. El producto de alquilato se extrajo a un cilindro de muestra adecuado, se puso en contacto con una solución de KOH al 8,5% (para destruir el HF libre), se recogió, y se analizó mediante cromatografía de gases estándar empleando una válvula de inyección de muestra GC para que no se perdiera ningún material ligero. El producto de alquilato separado se recogió y se analizó al final de la operación (1,5 minutos). Los resultados del ensayo se facilitan en la Tabla 2.

Operación 2 (control)

Para la Operación 2, se preparó una composición de alimentación (presentada en la Tabla 1), mediante mezcla de componentes puros, para ser representativa de una alimentación de unidad de alquilación que contenga un componente de i-butano y un componente de olefina C_5. El componente de olefina C_5 se mezcló para ser representativo de una corriente de olefina C_5 producida mediante hidroisomerización secuencial y eterificación de una corriente de olefina C_5 cruda similar a aquélla de la Operación de Control 1. La alimentación se alquiló en un reactor por cargas, en el que 127,0 gramos de HF se agitaron a 1500 rpm. La temperatura del reactor fue aproximadamente 35,4ºC (95,8ºF) y la relación de volumen a volumen de ácido HF a hidrocarburo fue 1:1. El HF y el producto de alquilato se recogieron en un sedimentador y se dejó que se separaran. El producto de alquilato se extrajo a un cilindro de muestra adecuado, se puso en contacto con una solución de KOH al 8,5% a temperatura ambiente (para destruir el HF libre), se recogió, y se analizó mediante cromatografía de gases estándar empleando una válvula de inyección de muestra GC para que no se perdiera ningún material ligero. El producto de alquilato separado se recogió y se analizó al final de la operación (1,5 minutos). Los resultados del ensayo se facilitan en la Tabla 2.

Operación 3 (inventiva)

Para la Operación 3, se preparó una composición de alimentación (presentada en la Tabla 1), mediante mezcla de componentes puros, para ser representativa de una alimentación de unidad de alquilación que contenga un componente de i-butano y un componente de olefina C_5. El componente de olefina C_5 se mezcló para ser representativo de una corriente de hidroisomerizado de olefina C_5 producida mediante hidroisomerización de una corriente de olefina C_5 cruda similar a aquélla de la Operación de Control 1. La alimentación se alquiló en un reactor por cargas, en el que 127,9 gramos de HF se agitaron a 1500 rpm. La temperatura del reactor fue aproximadamente 35,1ºC (95,1ºF) y la relación de volumen a volumen de ácido HF a hidrocarburo fue 1:1. El HF y el producto de alquilato se recogieron en un sedimentador y se dejó que se separaran. El producto de alquilato se extrajo a un cilindro de muestra adecuado, se puso en contacto con una solución de KOH al 8,5% a temperatura ambiente (para destruir el HF libre), se recogió, y se analizó mediante cromatografía de gases estándar empleando una válvula de inyección de muestra GC para que no se perdiera ningún material ligero. El producto de alquilato separado se recogió y se analizó al final de la operación (1,5 minutos). Los resultados del ensayo se facilitan en la Tabla 2.

Tabla 1

Componente	Operación 1 (Control)	Operación 2 (Control)	Operación 3 (Inventiva)
Parafinas			
Ligeras	0,002	0,003	0,002
propano	0,803	0,827	0,818
i-butano	89,811	89,603	90,019
n-butano	1,978	1,967	1,967
i-pentano	0,003	0,002	0,005
Olefinas			
1-penteno	0,656	0,512	0,269
2-metil-buteno-1	0,199	0,027	0,216
(t) 2-penteno	2,029	4,332	2,048
(c) 2-penteno	0,931	2,042	0,965
2-metil-buteno-2	3,090	0,369	3,306
pentadienos	0,276	-------	-------
ciclopenteno	0,083	0,263	0,221
C_6+	0,104	0,017	0,085
desconocidos	0,035	0,036	0,079
Total	100	100	100
relación I/O [1]	12,85	11,88	12,81
relación isopenteno/ n-penteno	0,909	0,057	1,073

[1] Relación I/O = relación Isoparafina a Olefina, peso/peso

Tabla 2
Producto de Alquilación

Componente	Operación 1 (Control)	Operación 2 (Control)	Operación 3 (Inventiva)
etano	0,001	0,001	0,001
propano	0,669	0,698	0,692
i-butano	81,196	80,522	80,557
n-butano	2,052	2,021	2,035
fluoruros orgánicos	0,066	0,067	0,072
i-pentano	4,253	3,186	4,483
n-pentano	0,153	0,424	0,136
parafinas C_6	0,230	0,168	0,288
parafinas C_7	0,186	0,130	0,193
parafinas C_8	6,027	4,269	6,171
parafinas C_9	2,873	5,477	3,044
desconocido/residuo	2,294	3,037	2,326
Total	100	100	100
Rendimiento en % en peso de C_5+ [1]	2,31	2,23	2,39
Producto de C_5+ neto			
i-pentano	26,531	19,087	26,890
n-pentano	0,957	2,535	0,815
parafinas C_6	1,434	1,009	1,729
parafinas C_7	1,160	0,782	1,159
parafinas C_8	37,632	25,595	37,066
parafinas C_9 +	31,879	50,780	31,942
desconocidos	0,375	0,261	0,314
Total	100	100	100
RON[2]	91,8	89,8	91,9
MON[3]	90,6	89,0	90,6
(R+M)/2[4]	91,2	89,4	91,3

[1] El rendimiento en % en peso de C_5+ es igual al % en peso de C_5+ en el producto dividido por el % en peso de olefinas en la alimentación.

[2] Estimado mediante Cromatografía de Gases conforme al método de Hutson y Logan, Hydrocarbon Processing, Sept. 1975, páginas 107-110.

[3] Estimado mediante Cromatografía de Gases conforme al método de Hutson y Logan, Hydrocarbon Processing, Sept. 1975, páginas 107-110.

[4] Media numérica de RON y MON recogidos.

Los resultados de ensayo presentados en la Tabla 2 muestran que el proceso inventivo (Operación 3) de hidroisomerización de una alimentación de hidrocarburos que contenga olefinas C_5 seguido por alquilación del producto intermedio resultante resulta en un producto que tiene un índice de octano más alto y un rendimiento en % en peso de C_5+ por peso de olefina C_5 en la alimentación acrecentado, comparado con la Operación de Control 1, la cual incluye sólo la alquilación de la alimentación de hidrocarburos, y, comparado con la Operación de Control 2, la cual incluye hidroisomerización de la alimentación de hidrocarburos seguida por eterificación para convertir isopentenos (tales como 2-metil-buteno-2) en oxigenados (tales como metil-terciario-butil éter), los cuales se eliminan luego, y alquilación del producto intermedio restante.

La Operación Inventiva 3 demostró un aumento de 0,1% en el octanaje (R+M/2) y un aumento de 7,2% en el rendimiento en % en peso de C_5+ por peso de olefina C_5 en la alimentación sobre la Operación de Control 2.

Ejemplo II

Este ejemplo ilustra los beneficios de hidroisomerizar una alimentación de hidrocarburos que contiene olefina C_5 antes de la alquilación.

El reactor fue una sección de tubería de lista 40 monel de 0,6 m (2 pies) de largo y 25,4 mm (1 pulgada) de diámetro conectada en un extremo a un manómetro indicador monel por vía de una tubería monel de 6,35 mm (1/4"), y conectada en el otro extremo a una boquilla de introducción de alimentación, que tenía un orificio de diámetro 0,25 mm (0,01 pulgada), por vía de una tubería monel de 3,18 mm (1/8").

Para cada operación, el catalizador se hizo circular a través del reactor y del manómetro indicador monel a una velocidad de flujo en el margen de aproximadamente 50 ml/min a aproximadamente 100 ml/min. La composición del catalizador contenía aproximadamente 87-88% en peso de HF, 1-2% en peso de agua, comprendiendo el balance aceite soluble ácido e hidrocarburos ligeros disueltos.

Operación de control 4

La composición de la alimentación de hidrocarburos para la Operación de Control 4 se presenta en la Tabla 3, y es una mezcla de tres componentes, 1) una fracción de olefina C_5 de una gasolina FCC de gama completa; 2) una alimentación típica de unidad de alquilación de propileno y butileno y; 3) una alimentación típica de unidad de alquilación de isobutano. La alimentación de hidrocarburos se bombeó a través de la boquilla de introducción de alimentación dentro del reactor a una velocidad de aproximadamente 300 ml/hora. El efluente del reactor fluyó dentro del manómetro indicador monel, en donde se separaron el producto de hidrocarburos y cualquier catalizador sobrante.

El producto de hidrocarburos se extrajo a un cilindro de muestra adecuado, se pasó sobre alúmina a temperatura ambiente (para adsorber el HF libre), se recogió, y se analizó mediante cromatografía de gases estándar empleando una válvula de inyección de muestra GC para que no se perdiera ningún material ligero. El producto de alquilato separado se recogió y se analizó al final de la operación (1,5 minutos). Los resultados para la Operación de Control 4 se resumen en la Tabla 4.

Operación Inventiva 5

La composición de la alimentación de hidrocarburos para la Operación Inventiva 5 se presenta en la Tabla 3, y es una mezcla de tres componentes, 1) una alimentación típica de unidad de alquilación de propileno y butileno; 2) una alimentación típica de unidad de alquilación de isobutano, y; 3) una fracción de olefina C_5 de una gasolina FCC de gama completa, la cual fue primero hidroisomerizada sobre un catalizador de paladio sobre alúmina a 40-52,8ºC (104-127ºF), a una VEHL de 6 h^{-1}, y a una relación molar H_2/diolefina de 4,3.

La alimentación de hidrocarburos se bombeó a través de la boquilla de introducción de alimentación dentro del reactor a una velocidad de aproximadamente 300 ml/h. El efluente del reactor fluyó dentro del manómetro indicador monel, en donde se separaron el producto de hidrocarburos y cualquier catalizador sobrante.

El producto de hidrocarburos se extrajo a un cilindro de muestra adecuado, se pasó sobre alúmina a temperatura ambiente (para adsorber el HF libre), se recogió, y se analizó mediante cromatografía de gases estándar empleando una válvula de inyección de muestra GC para que no se perdiera ningún material ligero. El producto de alquilato separado se recogió y se analizó al final de la operación (1,5 minutos). Los resultados para la Operación Inventiva 5 se resumen en la Tabla 4.

Tabla 3
Alimentaciones de Hidrocarburos

Componente	Operación 4 (Control)	Operación 5 (Inventiva)
i-butano	87,17	86,69
olefinas	7,64	7,80
% C_3 = olefinas de entrada	23,7	23,3
% C_4 = olefinas de entrada	53,4	53,9
% C_5 = olefinas de entrada	22,9	22,6
dienos C_5 [1] (ppm en peso)	386	21
relación I/O [2]	11,4	11,1

[1] isopreno y piperileno
[2] relación Isoparafina a Olefina, peso/peso

Tabla 4

Componente	Base Neta de Producto de Alquilato	
	Operación 4 (Control)	Operación 5 (Inventiva)
parafina i C_5 (% en peso)	10,3	9,62
parafina C_6 (% en peso)	2,94	2,34
parafina C_7 (% en peso)	12,3	11,8
parafina C_8 (% en peso)	44,4	48,9
parafina C_9+ (% en peso)	15,3	13,2
RON[1]	91,8	92,9
MON[2]	91,3	91,9
(R+M)/2[3]	91,6	92,4
Rendimiento de C_5+ (vol C_5+ /vol olefina en alimentación)	1,89	1,90
Velocidad de ASA (kg/m^3(lbs ASA/bbl producto C_5+))	2,28 (0,8)	0,86 (0,3)
T50 (°C(°F))[4]	108 (226)	106(223)
T90 (°C(°F))[4]	147 (297)	132 (269)
Punto final (°C(°F))[4]	217 (422)	202 (395)
Temp. de reactor, °C(°F)	34,8 (94,6)	35,8 (96,4)

[1] Determinado empleando el Ensayo de Máquinas ASTM D-2699-97 ael

[2] Determinado empleando el Ensayo de Máquinas ASTM D-2700-97 el

[3] Media de RON y MON

[4] Determinado empleando el Método de Ensayo ASTM D-86-99 ael

T-50 – punto de ebullición al cual el 50% en volumen de la muestra se ha evaporado

T-90 – punto de ebullición al cual el 90% en volumen de la muestra se ha evaporado

punto final – punto de ebullición al cual el 100% en volumen de la muestra se ha evaporado

Los resultados de ensayo en la Tabla 4 demuestran las siguientes ventajas de primero hidroisomerizar una alimentación de hidrocarburos que contenga olefina C_5 antes de la alquilación, comparado con un proceso que no incluya tal hidroisomerización: 1) índice de octano acrecentado ((R+M)/2); 2) rendimiento de C_5+ acrecentado; 3) índice de producción de ASA disminuido; 4) concentración de parafina C_9+ en el producto disminuida; y 5) puntos de ebullición T50, T90 y punto final más bajos.

La Operación Inventiva 5 demostró un aumento de 0,9% en el índice de octano, un aumento de 0,5% en el rendimiento de C_5+, una disminución de 62,5% en el índice de producción de ASA (kg(lbs)ASA/m^3(bbl) C_5+ en el producto), y una disminución de 13,7% en % en peso de parafina C_9+ comparado con la Operación de Control 4.

La Operación Inventiva 5, inesperadamente, también demostró una disminución de 1,3% en el punto de ebullición T50, una disminución de 9,4% en el punto de ebullición T90, y una disminución de 6,4% en el punto de ebullición final para el producto comparado con la Operación de Control 4. Este punto final disminuido, en particular, resulta en una materia prima de mezcla de gasolina de calidad mucho más alta comparado con la Operación de Control 4.

También, los datos muestran que, inesperadamente, los dienos C_5 tienen un gran impacto sobre la producción de alquilatos pesados. Al reducir los dienos C_5 desde 386 ppm en peso en la Operación de Control 4 hasta 21 ppm en peso en la Operación Inventiva 5 se contribuye a la disminución de producción de C_9+, y esto, a su vez, lleva a una producción de i-pentano más baja y a unos valores de T90 y punto final más bajos. La producción de i-pentano se reduce en 6,6%, lo cual llevará a una RVP del producto C_5+ más baja.

Ejemplo III

Este ejemplo ilustra los beneficios de hidroisomerizar una alimentación de hidrocarburos que contiene olefina C_5 antes de la alquilación.

El reactor fue una sección de tubería de lista 40 monel de 0,6 m (2 pies) de largo y 25,4 mm (1 pulgada) de diámetro conectada en un extremo a un manómetro indicador monel por vía de una tubería monel de 6,35 mm (1/4”), y conectada en el otro extremo a una boquilla de introducción de alimentación, que tenía un orificio de diámetro 0,25 mm (0,01 pulgada), por vía de una tubería monel de 3,18 mm (1/8”).

Para cada operación, el catalizador se hizo circular a través del reactor y del manómetro indicador monel a una velocidad de flujo en el margen de aproximadamente 50 ml/min a aproximadamente 100 ml/min. La composición del catalizador contenía aproximadamente 87-88% en peso de HF, 1-2% en peso de agua, comprendiendo el balance aceite soluble ácido e hidrocarburos ligeros disueltos.

Operación de Control 6

La composición de la alimentación de hidrocarburos para la Operación de Control 6 se presenta en la Tabla 5, y es una mezcla de dos componentes, 1) una alimentación típica de unidad de alquilación de olefina mezclada y; 2) una alimentación típica de unidad de alquilación de isobutano. La alimentación de hidrocarburos se bombeó a través de la boquilla de introducción de alimentación dentro del reactor a una velocidad de aproximadamente 300 ml/hora. El efluente del reactor fluyó dentro del manómetro indicador monel, en donde se separaron el producto de hidrocarburos y cualquier catalizador sobrante.

El producto de hidrocarburos se extrajo a un cilindro de muestra adecuado, se pasó sobre alúmina a temperatura ambiente (para adsorber el HF libre), se recogió, y se analizó mediante cromatografía de gases estándar empleando una válvula de inyección de muestra GC para que no se perdiera ningún material ligero. Los resultados de ensayo para la Operación de Control 6 se resumen en la Tabla 6.

Operación de Control 7

La composición de la alimentación de hidrocarburos para la Operación de Control 7 se presenta en la Tabla 5, y es una mezcla de tres componentes, 1) una fracción de olefina C_5 de una gasolina FCC de gama completa; 2) una alimentación típica de unidad de alquilación de olefina mezclada y; 3) una alimentación típica de unidad de alquilación de isobutano. La alimentación de hidrocarburos se bombeó a través de la boquilla de introducción de alimentación dentro del reactor a una velocidad de aproximadamente 300 ml/hora. El efluente del reactor fluyó dentro del manómetro indicador monel, en donde se separaron el producto de hidrocarburos y cualquier catalizador sobrante.

El producto de hidrocarburos se extrajo a un cilindro de muestra adecuado, se pasó sobre alúmina a temperatura ambiente (para adsorber el HF libre), se recogió, y se analizó mediante cromatografía de gases estándar empleando una válvula de inyección de muestra GC para que no se perdiera ningún material ligero. Los resultados de ensayo para la Operación de Control 7 se resumen en la Tabla 6.

Operación Inventiva 8

La composición de la alimentación de hidrocarburos para la Operación Inventiva 8 se presenta en la Tabla 5, y es una mezcla de tres componentes, 1) una alimentación típica de unidad de alquilación de olefina mezclada; 2) una alimentación típica de unidad de alquilación de isobutano, y; 3) una fracción de olefina C_5 de una gasolina FCC de gama completa, la cual fue primero hidroisomerizada sobre un catalizador de paladio sobre alúmina a 83,9-89,4ºC (183-193ºF), a una VEHL de $10h^{-1}$, y a una relación molar H_2/diolefina de 4,0.

La alimentación de hidrocarburos se bombeó a través de la boquilla de introducción de alimentación dentro del reactor a una velocidad de aproximadamente 300 ml/h. El efluente del reactor fluyó dentro del manómetro indicador monel, en donde se separaron el producto de hidrocarburos y cualquier catalizador sobrante.

El producto de hidrocarburos se extrajo a un cilindro de muestra adecuado, se pasó sobre alúmina a temperatura ambiente (para adsorber el HF libre), se recogió, y se analizó mediante cromatografía de gases estándar empleando una válvula de inyección de muestra GC para que no se perdiera ningún material ligero. Los resultados de ensayo para la Operación Inventiva 8 se resumen en la Tabla 6.

Tabla 5

Alimentaciones de Hidrocarburos

Componente	Operación 6 (Control)	Operación 7 (Control)	Operación 8 (Inventiva)
Parafinas			
propano	1,213	0,807	0,876
i-butano	85,708	85,595	84,855
n-butano	3,150	2,830	3,325
i-pentano	1,059	1,328	1,139
n-pentano	0,072	0,313	0,438
ciclopentano	0,000	0,095	0,139
Olefinas			
propileno	3,124	2,078	2,257
butilenos	4,849	3,887	4,277
2-metil-buteno-2	0,181	1,031	1,064
2-metil-buteno-1	0,220	0,474	0,268
3-metil-buteno-1	0,089	0,068	0,063
1-penteno	0,105	0,247	0,101
2-penteno	0,230	1,004	0,918
Dienos			
iso + n-pentadienos	0,000	0,093	0,000
ciclopenteno	0,000	0,158	0,090
Base de Olefina Sólo			
propileno	35,51	23,64	25,22
butileno	55,11	44,23	47,80
i-pentenos	5,58	17,90	15,59
1-penteno	1,19	2,81	1,13
2-penteno	2,61	11,42	10,26
Relación i-penteno/ n-penteno (peso/peso)	1,47	1,26	1,37
Relación I/O (peso/peso) [1]	9,74	9,74	9,48
Relación i-pentano/ olefina (peso/peso)	0,120	0,149	0,122

[1] Relación I/O = relación Isoparafina a Olefina, peso/peso

Tabla 6

Base Neta de Producto de Alquilato

Componente	Operación 6 (Control)	Operación 7 (Control)	Operación 8 (Inventiva)
i-pentano	6,91	14,16	9,61
n-pentano	0,17	0,21	0,27
parafinas C_6	3,42	6,07	3,67
parafinas C_7	20,50	12,76	14,31
parafinas C_8	58,07	37,64	58,46
parafinas C_9+	10,84	29,07	13,54
desconocidos	0,099	0,093	0,131
trimetilpentano (TMP)	48,59	28,53	48,83
dimetilhexano (DMH)	9,48	9,06	9,62
TMP/DMH	5,13	3,15	5,07
Temp. de reactor, °C(°F)	40,6 (105)	36,8 (98,2)	38,9 (102)
RON[1]	92,4	88,5	93,1
MON[2]	92,0	88,4	92,1
(R+M)/2	92,2	88,5	92,6
Punto final (°C(°F))[3]	198 (388)	227 (441)	202 (396)
Rendimiento de C_5+ (vol C_5+ /vol olefina en alimentación)[3]	1,80	1,88	1,90
Velocidad de ASA (kg/m^3(lb/bbl C_5+))	0,57 (0,2)	9,13 (3,2)	1,14 (0,4)

[1] Determinado empleando el Ensayo de Máquinas ASTM D-2699-97 ael

[2] RON y MON determinados empleando el Ensayo de Máquinas ASTM D-2700-97 el (R+M)/2 = Media de RON y MON

[3] Estimado mediante Cromatografía de Gases conforme al método de Hutson y Logan, Hydrocarbon Processing, Septiembre 1975, páginas 107-110

Los resultados de ensayo en la Tabla 6 demuestran las siguientes ventajas de primero hidroisomerizar una alimentación de hidrocarburos que contenga olefina C_5 antes de la alquilación, comparado con un proceso que no incluya tal hidroisomerización: 1) índice de octano acrecentado ((R+M)/2); 2) rendimiento de C_5+ acrecentado; 3) índice de producción de ASA disminuido; 4) concentración de parafina C_9+ en el producto disminuida; y 5) punto de ebullición final más bajo; 6) i-pentano neto reducido; 7) rendimiento de parafina C_8 acrecentado; y un aumento en la producción de trimetilpentano.

La Operación Inventiva 8 demostró un aumento de 4,6% en el índice de octano, un aumento de 1,1% en el rendimiento de C_5+, una disminución de 88% en el índice de producción de ASA (kg(lbs)ASA/m^3(bbl) C_5+ en el producto), una disminución de 53% en % en peso de parafina C_9+, una reducción de 32% en la producción de i-pentano neto, un aumento de 55% en el rendimiento de parafina C_8, y un aumento de 71% en la producción de trimetilpentano, comparado con la Operación de Control 7.

La Operación Inventiva 8, inesperadamente, también demostró una disminución de 10,2% en el punto de ebullición final para el producto comparado con la Operación de Control 7. Este punto final disminuido, en particular, resulta en una materia prima de mezcla de gasolina de calidad mucho más alta comparado con la Operación de Control 7.

Además, la más baja Relación I/O para la Operación Inventiva 8 (9,48) comparada con la Relación I/O para la Operación Inventiva 7 (9,74) conduciría a los especialistas en la técnica a esperar una calidad de alquilato más baja para la Operación Inventiva 8 comparada con la Operación de Control 7. Sin embargo, como se demostró arriba, la calidad de alquilato para la Operación Inventiva 8 es considerablemente mejor que la calidad de alquilato para la Operación de Control 7.

REIVINDICACIONES

1. Un método para procesar una materia prima de alimentación de hidrocarburos (16) que comprende al menos una olefina C_5, que comprende las etapas de:

a) hidroisomerización de dicha materia prima de alimentación de hidrocarburos (16) en una zona de hidroisomerización (18) a fin de producir una corriente de hidroisomerizado (26); y

b) paso de dicha corriente de hidroisomerizado (26) hacia una unidad de alquilación (24) y alquilación de dicha corriente de hidroisomerizado (26) mediante un hidrocarburo parafínico de cadena ramificada para producir una corriente de alquilato (32).

2. El método de la reivindicación 1, en donde dicha al menos una olefina C_5 de dicha materia prima de alimentación de hidrocarburos (16) es una olefina seleccionada a partir de 2-penteno, 2-metil-buteno-2, 1-penteno, 3-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-1, isopreno, piperileno, ciclopenteno, y combinaciones de dos o más cualesquiera de ellos.

3. El método de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde dicha hidroisomerización de la etapa a) incluye: 1) hidrogenación de isopreno y piperileno a mono-olefinas; 2) conversión de una parte del ciclopenteno en ciclopentano; y 3) isomerización de 1-penteno a 2-penteno.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha zona de hidroisomerización (18) incluye la presencia de hidrógeno, un catalizador de hidroisomerización y se opera a una temperatura en el margen de -18 a 260ºC (0 a 500ºF), una presión en el margen de 0,69 a 10,35 MPa manométrica (100 a 1500 psig), y una VEHL en el margen de 0,01 a 100 h^{-1}, en particular en donde la relación molar de hidrógeno a diolefina en dicha zona de hidroisomerización (18) está en el margen de 0,5 a 50.

5. El método de la reivindicación 1, en donde dicho catalizador de hidroisomerización comprende paladio y alúmina.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho hidrocarburo parafínico de cadena ramificada comprende un hidrocarburo seleccionado a partir de i-butano, i-pentano, y combinaciones suyas.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha corriente de alquilato (32) se separa en una corriente de alquilato C_5+ (38), una corriente de n-butano (36) y una corriente de i-butano; y en donde dicha corriente de alquilato C_5+ (38) se utiliza como una materia prima de mezcla de gasolina, en particular en donde dicha corriente de i-butano se recircula a dicha unidad de alquilación (24) para usarse como dicho hidrocarburo parafínico de cadena ramificada.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha corriente de alquilato (32) se separa de modo que forma una corriente de alquilato C_5+ (38);

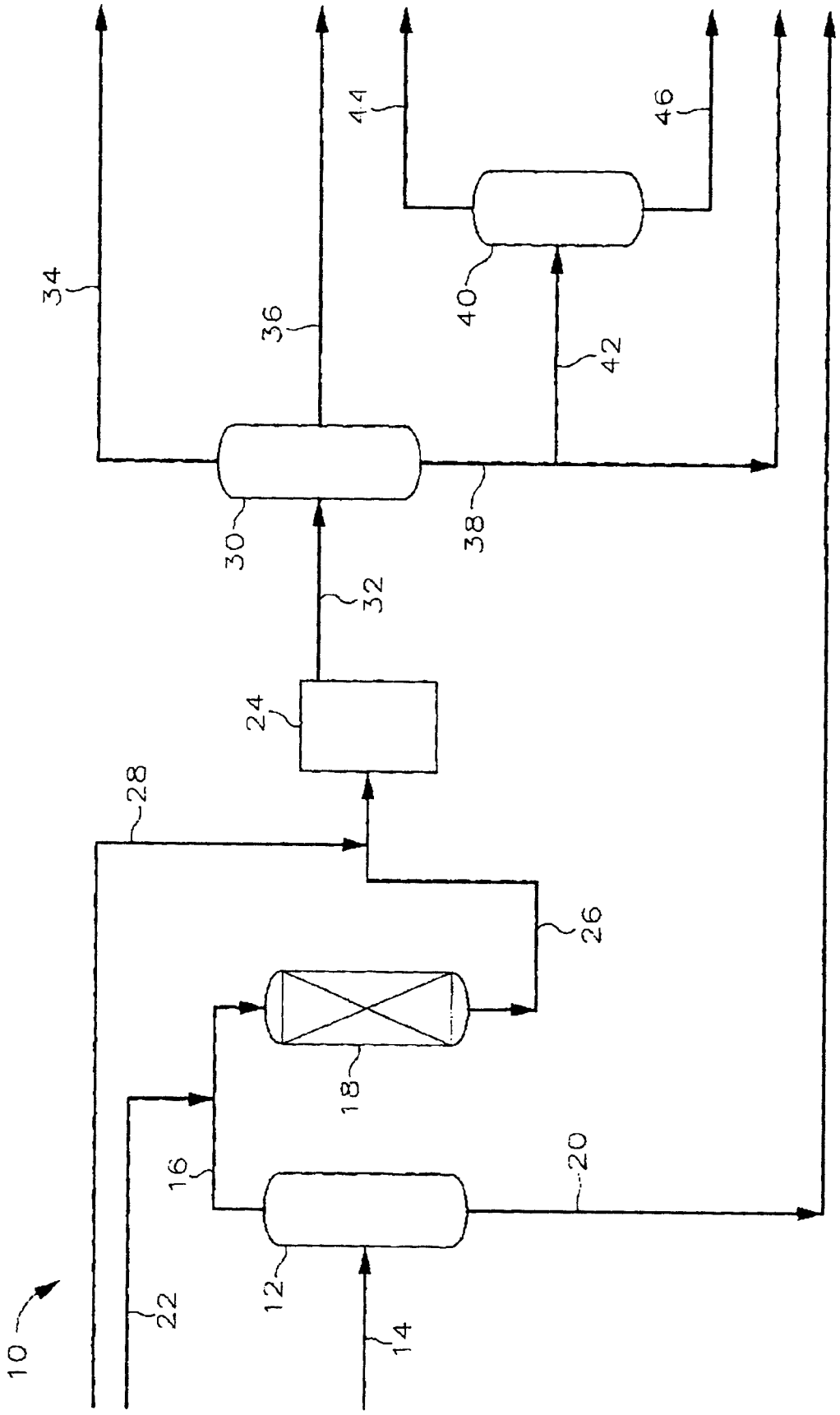
dicha corriente de alquilato C_5+ (38) se separa en una corriente de i-pentano (44) y una corriente de alquilato C_5+ desisopentanizada (46);

dicha corriente de i-pentano (44) se utiliza como una primera materia prima de mezcla de gasolina; y

dicha corriente de alquilato C_5+ desisopentanizada (46) se utiliza como una segunda materia prima de mezcla de gasolina.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde antes de la etapa a), una corriente de hidrocarburos de la gama de la gasolina (14) que comprende hidrocarburos que tienen al menos tres átomos de carbono por molécula se separa en una materia prima de mezcla de gasolina C_6+ (20) y en dicha materia prima de alimentación de hidrocarburos (16) que comprende al menos una olefina C_5.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde una corriente de olefina ligera (28, 26) que comprende una olefina seleccionada a partir de i-propileno, i-buteno, 2-butenos, 1-butenos, y combinaciones de dos o más cualesquiera de ellos, se combina con y se convierte en una parte de dicha corriente de hidroisomerizado antes de la etapa b).


10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46