

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 927**

51 Int. Cl.:

<b>C10G 69/12</b>	(2006.01)
<b>C10G 27/02</b>	(2006.01)
<b>C10G 27/04</b>	(2006.01)
<b>C10G 25/03</b>	(2006.01)
<b>C07C 7/05</b>	(2006.01)
<b>C07C 7/13</b>	(2006.01)
<b>C07C 7/10</b>	(2006.01)
<b>C07C 2/54</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2009 PCT/US2009/056011**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2010 WO10039393**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2009 E 09818197 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2334761**

54 Título: **Preparación de una alimentación para alquilación**

30 Prioridad:

**01.10.2008 US 243459**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.02.2020**

73 Titular/es:

**CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES  
(100.0%)  
10100 Bay Area Boulevard  
Pasadena, TX 77507, US**

72 Inventor/es:

**CROSS, WILLIAM, M., JR.;  
SMITH, LAWRENCE, A., JR. y  
PODREBARAC, GARY, G.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 741 927 T3

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).

## DESCRIPCIÓN

Preparación de una alimentación para alquilación

### Antecedentes de la descripción

#### Campo de la descripción

- 5 Las realizaciones descritas en el presente documento se refieren en general a la alquilación de materias primas de hidrocarburos parafínicos. Más particularmente, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a un procedimiento para la preparación de una alimentación que contiene olefinas y a un procedimiento de alquilación que usa la alimentación preparada.

#### Antecedentes

- 10 La alquilación es la reacción de parafinas, usualmente isoparafinas, con una olefina en presencia de un ácido fuerte que produce parafinas, por ej., de mayor índice de octano que los materiales de partida y que ebulen en el intervalo de las gasolinas. En el refinado de petróleo, la reacción de alquilación es generalmente la reacción de una olefina de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> con isobutano.

- 15 En el refinado de alquilaciones, comúnmente se usan catalizadores tipo ácido fluorhídrico o sulfúrico. Para la alquilación catalizada por ácido sulfúrico, se favorecen los procesos de baja temperatura o en frío vía ácida, lo que minimiza las reacciones secundarias. En un procedimiento típico, la reacción se lleva a cabo en un reactor donde los reactivos tipo hidrocarburo se dispersan en una fase ácida continua.

- 20 Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 2.762.853 describe un procedimiento de alquilación que incluye la alimentación de isoparafinas, tales como isobutano o isopentano y monoolefinas de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> a un reactor de alquilación. La reacción de alquilación está catalizada con ácido sulfúrico en exceso del 88 por ciento, preferiblemente en exceso del 96 por ciento. Los productos de alquilación se separan luego en componentes de la gama de la gasolina y productos alquilados más pesados.

- 25 Como otro ejemplo, la Patente de EE.UU. No. 2.859.260 describe un procedimiento de alquilación que incluye hacer reaccionar isoparafinas con olefinas en presencia de un catalizador tipo ácido sulfúrico. El producto de reacción se separa a continuación para recuperar una fase rica en hidrocarburos y una fase rica en ácido. La fase rica en hidrocarburos se trata adicionalmente para eliminar los ésteres del catalizador de la fase de hidrocarburos, entre otras operaciones aguas abajo. Otro ejemplo de un procedimiento de alquilación de la técnica anterior se describe en la Patente de EE.UU. N° 3.013.092.

- 30 Además, la Patente de EE.UU. N° 5.672.795 describe un procedimiento para tratar una materia prima de alquilación que comprende: a) poner en contacto con agua una materia prima de alquilación que contiene al menos uno de compuestos oxigenados y que contienen nitrógeno para producir una fracción de hidrocarburos y una fracción acuosa en una columna de lavado con agua; b) absorber la fracción de hidrocarburos en una zona de separación de los compuestos oxigenados por absorción y c) alimentar al menos una porción del efluente del reactor a una unidad de alquilación.

- 35 Las materias primas para la alquilación, tales como un corte de C<sub>4</sub> de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), pueden incluir numerosos componentes, que incluyen n-butano, isobutano, n-buteno e isobuteno. Los componentes no deseados en las alimentaciones de alquilación pueden incluir compuestos oxigenados (tales como agua e hidrocarburos oxigenados, tales como éteres y alcoholes), dienos (tales como butadieno), compuestos que contienen nitrógeno (tales como nitrilos y aminas) y compuestos que contienen azufre (tales como metil mercaptano y etil mercaptano). La presencia de estos compuestos no deseados puede dar lugar a un mayor consumo de ácido en las unidades de alquilación tanto de ácido fluorhídrico (HF) como de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

- 40 Por consiguiente, existe una necesidad de procedimientos para mejorar el rendimiento de las unidades de alquilación, incluyendo la disminución del consumo de ácido.

#### Sumario de la descripción

- 45 En un aspecto, las realizaciones descritas en este documento se refieren a un procedimiento para tratar una materia prima de alquilación que comprende olefinas, n-alcanos, iso-alcanos e impurezas que incluyen uno o más de butadieno, compuestos oxigenados, compuestos que contienen nitrógeno y compuestos que contienen azufre, procedimiento que incluye: poner en contacto con agua una materia prima de alquilación que contiene al menos uno de los compuestos oxigenados y de los que contienen nitrógeno para producir una primera fracción de hidrocarburos que comprende dienos y que tiene una menor concentración del al menos uno de los compuestos oxigenados y de los compuestos que contienen nitrógeno y una fracción acuosa que comprende al menos una porción de al menos uno de los compuestos oxigenados y los que contienen nitrógeno; alimentar hidrógeno y la primera fracción de hidrocarburos a un sistema reactor de destilación catalítico que comprende al menos una zona de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación formado como una estructura de destilación; simultáneamente en el sistema

reactor de columna de destilación: i) poner en contacto el hidrógeno y los dienos con el catalizador de hidrogenación, haciendo de este modo reaccionar catalíticamente al menos una porción de los dienos e hidrógeno para formar olefinas; y ii) fraccionar los hidrocarburos resultantes del agua; y a) en el que el procedimiento además comprende: recuperar el agua y el hidrógeno sin reaccionar como una fracción de cabeza; recuperar una segunda fracción de hidrocarburos que tiene una menor concentración de dienos y agua como fracción de cola; poner en contacto la segunda fracción de hidrocarburos que tiene un menor contenido de agua con un catalizador de oligomerización en una primera zona de reacción de oligomerización en condiciones de oligomerización para hacer reaccionar al menos una porción de las olefinas para formar un efluente del reactor que comprende oligómeros de olefinas; y alimentar al menos una porción del efluente del reactor a una unidad de alquilación; o b) en donde la primera fracción de hidrocarburos comprende además mercaptanos y otros compuestos que contienen azufre, y el procedimiento comprende además: recuperar el agua y el hidrógeno sin reaccionar como una fracción de cabeza; recuperar una segunda fracción de hidrocarburos que comprende olefinas de C<sub>4</sub> como una corriente de extracción lateral; poner en contacto la segunda fracción de hidrocarburos que tiene un menor contenido de agua con un catalizador de oligomerización en una primera zona de reacción de oligomerización en condiciones de oligomerización para hacer reaccionar al menos una porción de las olefinas para formar un efluente del reactor que comprende oligómeros de olefinas; y alimentar al menos una porción del efluente del reactor a una unidad de alquilación.

Otros aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo simplificado de proceso de un procedimiento de alquilación de materias primas de acuerdo con realizaciones descritas en este documento.

La Figura 2 es un diagrama de flujo simplificado de proceso de un procedimiento de alquilación de materias primas de acuerdo con realizaciones descritas en este documento.

La Figura 3 es un diagrama de flujo simplificado de proceso de un procedimiento de alquilación de materias primas de acuerdo con realizaciones descritas en este documento.

### Descripción detallada

En un aspecto, las realizaciones descritas en este documento se refieren a la alquilación de materias primas tipo hidrocarburos. Más particularmente, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a un procedimiento para la preparación de una materia prima que contiene olefinas y a un procedimiento de alquilación que usa la alimentación preparada. En particular, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a procedimientos que pueden disminuir el consumo de ácido en un procedimiento de alquilación.

Dentro del alcance de esta solicitud, la expresión "sistema reactor de destilación catalítica" denota un aparato en el que la reacción catalítica y la separación de los productos tienen lugar simultáneamente, al menos parcialmente. El aparato puede comprender un reactor tipo columna de destilación catalítica convencional, donde la reacción y la destilación tienen lugar simultáneamente en condiciones de punto de ebullición, o una columna de destilación combinada con al menos un reactor lateral, donde el reactor lateral puede funcionar como un reactor de fase líquida o un reactor de punto de ebullición. Si bien pueden preferirse los dos sistemas reactores de destilación catalítica descritos respecto a la reacción en fase líquida convencional seguida de separaciones, un reactor tipo columna de destilación catalítica puede tener las ventajas de una menor cantidad de piezas, menor costo de capital, mayor productividad del catalizador por kilogramo de catalizador, eficiente eliminación del calor (el calor de reacción puede ser absorbido por el calor de vaporización de la mezcla), y un potencial para desplazar el equilibrio. También se pueden usar columnas de destilación de paredes divididas, donde al menos una sección de la columna de paredes divididas contiene una estructura de destilación catalítica, y en el presente documento se consideran "sistemas reactores de destilación catalítica".

Las materias primas de alquilación usadas en las realizaciones descritas en el presente documento pueden incluir mezclas de diversas olefinas y parafinas. Por ejemplo, las materias primas de alquilación pueden incluir parafinas de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, que incluyen n-alcanos e iso-alcanos, y olefinas de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Las olefinas pueden incluir n-olefinas (olefinas de cadena lineal), iso-olefinas (olefinas ramificadas) y mezclas de las mismas. En algunas realizaciones, las materias primas de alquilación pueden incluir un corte de nafta craqueada ligera de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> (LCN).

En ciertas realizaciones, las parafinas pueden incluir alcanos de C<sub>4</sub> (n-butano e isobutano), alcanos de C<sub>5</sub> (n-pentano, neopentano e isopentano) y mezclas de los mismos. En otras realizaciones, las olefinas pueden incluir etileno, propileno, olefinas de C<sub>4</sub> (tales como 1-buteno, 2-buteno, isobutileno o mezclas de los mismos), olefinas de C<sub>5</sub> (tales como 1-penteno, 2-penteno, isopentenos y mezclas de los mismos) y mezclas de los mismos.

Las materias primas de alquilación, tales como un corte de nafta craqueada ligera de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, también pueden incluir compuestos oxigenados, como agua y alcoholes, mercaptanos y otros compuestos que contienen azufre, compuestos que contienen nitrógeno, tales como nitrilos y aminas, y dienos, tales como butadieno. Cada uno de estos puede consumir ácido, tal como ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico, cuando se alimenta a una unidad de alquilación vía ácida. El tratamiento de las materias primas de alquilación según las realizaciones descritas en el presente documento puede

evitar que los componentes que consumen ácido entren en la unidad de alquilación.

En algunas realizaciones, puede desearse oligomerizar una porción de la materia prima de alquilación antes de la alquilación. Por ejemplo, las Patentes de EE.UU. N<sup>o</sup>s. 6.774.275, 6.858.770 y 6.995.296, describen el impacto de reducir los requisitos de enfriamiento en las unidades de alquilación alimentando oligómeros de olefinas de C<sub>4</sub> (dímeros y trímeros) a la unidad de alquilación. Los compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen azufre, dienos, compuestos oxigenados y otros componentes en una materia prima de alquilación también pueden tener un impacto perjudicial en el procedimiento de oligomerización, envenenando el catalizador de alquilación y/o dando lugar a una polimerización no deseada. El tratamiento de las materias primas de alquilación según las realizaciones descritas en el presente documento puede mejorar adicionalmente el rendimiento del catalizador de oligomerización.

La invención se define por las reivindicaciones adjuntas. También se describe un tratamiento de la materia prima tipo hidrocarburos que puede incluir varias etapas para eliminar compuestos no deseados de la alimentación de alquilación. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los compuestos oxigenados y/o que contienen nitrógeno pueden eliminarse poniendo en contacto la materia prima tipo hidrocarburos con agua, tal como por lavado con agua. El agua arrastrada en la fracción de hidrocarburos lavada con agua, que tiene una menor concentración de compuestos oxigenados y/o compuestos que contienen nitrógeno, puede eliminarse, tal como por destilación o adsorción. En algunas realizaciones, tal como cuando el agua se elimina por destilación, la estructura de destilación puede incluir un catalizador para hacer reaccionar a) dienos e hidrógeno para formar olefinas, b) dienos y mercaptanos para formar sulfuros pesados, o c) combinaciones de a) y b). La alimentación tratada, que tiene un menor contenido de nitrilos, compuestos oxigenados, dieno y/o azufre, puede entonces alimentarse a una unidad de oligomerización para oligomerizar al menos una porción de las olefinas, y el efluente de la unidad de oligomerización resultante se puede a continuación hacer reaccionar con ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico para producir un producto alquilato.

El tratamiento de las materias primas de alquilación de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento, puede reducir o eliminar eficazmente uno o más de los compuestos oxigenados, compuestos que contienen nitrógeno, dienos y compuestos que contienen azufre en la alimentación tratada resultante que se alimentará a una unidad de alquilación. En algunas realizaciones, la alimentación de alquilación tratada recuperada mediante los procedimientos descritos en el presente documento puede incluir 0,1 por ciento o menos de dienos; 500 ppm o menos en otras realizaciones; y 100 ppm o menos en aún otras realizaciones, cada una en peso. En algunas realizaciones, la alimentación de alquilación tratada recuperada mediante los procedimientos descritos en el presente documento puede incluir 500 ppm o menos de compuestos que contienen nitrógeno; 250 ppm o menos en otras realizaciones; 100 ppm o menos en otras realizaciones; 50 ppm o menos en aún otras realizaciones, y 25 ppm o menos en aún otras realizaciones, cada una en peso. En otras realizaciones, la alimentación de alquilación tratada recuperada mediante los procedimientos descritos en el presente documento puede incluir 50 ppm o menos de nitrilos; 25 ppm o menos en otras realizaciones; 10 ppm o menos en otras realizaciones; 5 ppm o menos en aún otras realizaciones, y 2,5 ppm o menos en aún otras realizaciones, cada una en peso. En algunas realizaciones, la alimentación de alquilación tratada recuperada mediante los procedimientos descritos en el presente documento puede incluir 0,1 por ciento o menos de azufre; 500 ppm o menos en otras realizaciones; 250 ppm o menos en otras realizaciones; 100 ppm o menos en otras realizaciones; 50 ppm o menos en otras realizaciones; 25 ppm o menos en otras realizaciones; 10 ppm o menos en otras realizaciones; y 5 ppm o menos en aún otras realizaciones, cada una en peso. En algunas realizaciones, la alimentación de alquilación tratada recuperada mediante los procedimientos descritos en el presente documento puede incluir 0,1 por ciento o menos de compuestos oxigenados; 500 ppm o menos en otras realizaciones; 250 ppm o menos en otras realizaciones; 100 ppm o menos en otras realizaciones; 50 ppm o menos en otras realizaciones; 25 ppm o menos en otras realizaciones; 10 ppm o menos en otras realizaciones; y 5 ppm o menos en aún otras realizaciones, cada una en peso. En algunas realizaciones, la alimentación de alquilación tratada recuperada mediante los procedimientos descritos en el presente documento puede incluir 0,1 por ciento o menos de agua; 500 ppm o menos en otras realizaciones; 250 ppm o menos en otras realizaciones; 100 ppm o menos en otras realizaciones; 50 ppm o menos en otras realizaciones; 25 ppm o menos en otras realizaciones; 10 ppm o menos en otras realizaciones; y 5 ppm o menos en aún otras realizaciones, cada una en peso. En otras realizaciones, los compuestos que contienen nitrógeno, compuestos oxigenados, dienos y/o compuestos que contienen azufre pueden no estar presentes en límites detectables en la alimentación de alquilación tratada.

Con referencia ahora a la Figura 1, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado de un procedimiento para tratar una materia prima de alquilación de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento (no parte de la invención). En esta realización, una corriente de hidrocarburos, alimentada a través de la corriente de flujo 10 y que incluye olefinas, n-alcanos, iso-alcanos e impurezas que incluyen uno o más compuestos que contienen nitrógeno y/o compuestos oxigenados puede ponerse en contacto con agua, alimentada a través de la corriente de flujo 12, en la columna 14 de lavado con agua. Una fracción acuosa, que incluye al menos una porción de los compuestos que contienen nitrógeno y/o compuestos oxigenados, puede recuperarse de la columna 14 de lavado con agua a través de la línea de flujo 16. Una materia prima de alquilación que tiene un menor contenido de oxígeno y/o nitrógeno se puede recuperar de la columna 14 de lavado con agua a través de la línea de flujo 18.

La materia prima de alquilación que tiene un menor contenido de nitrógeno y/o de compuestos oxigenados puede incluir agua arrastrada o soluble, que puede separarse de los hidrocarburos poniendo en contacto la materia prima de alquilación que tiene un menor contenido de nitrógeno y/o de compuestos oxigenados con un adsorbente apropiado. Por ejemplo, la materia prima de alquilato puede alimentarse a través de la línea de flujo 18 para proteger el lecho 20,

que contiene zeolitas u otros adsorbentes apropiados para eliminar el agua. Los adsorbentes en el lecho de protección 20, u otros adsorbentes en los lechos de protección colocados en serie con el lecho de protección 20, también pueden eliminar acetilenos, dienos y otros componentes que pueden dar lugar a una intoxicación no deseada de los catalizadores aguas abajo o formar materiales poliméricos sobre la superficie del catalizador. En algunas realizaciones, se pueden colocar dos o más lechos protectores en paralelo o en una configuración de avance-retroceso, lo que permite el reemplazo o la regeneración de un lecho protector mientras se continúa el tratamiento de la alimentación de oligomerización por alquilación. Si es necesario, antes de alimentar la materia prima de alquilación al adsorbente 20, la materia prima de alquilación que tiene un menor contenido de nitrógeno y/o de compuestos oxigenados puede enfriarse/calentarse mediante intercambio de calor indirecto en el intercambiador de calor 22.

El efluente del lecho protector 20 puede recuperarse a través de la línea de flujo 23 y alimentarse a un reactor de oligomerización 24 que contiene un catalizador de oligomerización 26. En el reactor de oligomerización 24, al menos una porción de las olefinas puede ponerse en contacto con el catalizador de oligomerización 26, haciendo de este modo reaccionar catalíticamente a las olefinas entre sí para formar oligómeros de olefinas. Por ejemplo, el isobuteno puede hacerse reaccionar en el reactor de oligomerización 24 para formar dímeros y trímeros de isobuteno.

Al menos una porción del efluente del reactor de oligomerización 24, incluidos los oligómeros de olefinas, puede alimentarse a través de la línea de flujo 28 a la unidad de alquilación 30. En la unidad de alquilación 30, los oligómeros de olefinas y las iso-parafinas, tales como están contenidos en la materia prima de alquilación o alimentados por separado, puede ponerse en contacto con ácido sulfúrico o fluorhídrico alimentado a través de la línea de flujo 32, haciendo de este modo reaccionar a los oligómeros y las iso-parafinas para formar un producto alquilato. El ácido agotado puede recuperarse de la unidad de alquilación 30 a través de la línea de flujo 34. El producto alquilato puede recuperarse a través de la línea de flujo 36 y alimentarse a los procesos 38 aguas abajo, tales como mezcla de gasolinas, fraccionamiento u otros procesos.

Con referencia ahora a la Figura 2, donde los números similares representan partes similares, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado de un procedimiento para tratar una materia prima de alquilación de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento. En esta realización, después del contacto de la alimentación de alquilato en la columna 14 de lavado con agua para eliminar los compuestos oxigenados y los que contienen nitrógeno, la alimentación de alquilato se puede alimentar a través de la línea de flujo 18 al sistema reactor de destilación catalítica 40. El hidrógeno también se puede alimentar al sistema reactor de destilación catalítica 40 a través de la línea de flujo 42.

El sistema reactor de destilación catalítica 40 puede incluir al menos una zona de reacción 44 que contiene un catalizador de hidrogenación. Simultáneamente en el sistema reactor de destilación catalítica 40: i) el hidrógeno y los dienos en la materia prima de alquilato pueden ponerse en contacto con el catalizador de hidrogenación para hidrogenar selectivamente al menos una porción de los dienos a olefinas, y ii) los hidrocarburos pueden fraccionarse del hidrógeno sin reaccionar y cualquier agua arrastrada o disuelta en la materia prima de alimentación de alquilato alimentada a través de la línea de flujo 18.

El agua y el hidrógeno sin reaccionar pueden recuperarse del sistema reactor de destilación catalítica 40 como una fracción de cabeza a través de la línea de flujo 46. El agua y los hidrocarburos ligeros pueden condensarse y separarse del hidrógeno, donde el hidrógeno puede recuperarse a través de la línea de flujo 48, una fracción acuosa puede recuperarse a través de la línea de flujo 50, y una fracción de hidrocarburos puede recuperarse a través de la línea de flujo 52, al menos una parte de la cual puede usarse como reflujo de la columna.

Una fracción de hidrocarburos que tiene un menor contenido de dienos y un menor contenido de compuestos que contienen nitrógeno/compuestos oxigenados puede recuperarse del sistema reactor de destilación catalítica 40 como una fracción de cola a través de la línea de flujo 54. Al menos una porción de la fracción de cola puede alimentarse a través de la línea de flujo 23 al reactor de oligomerización 24 y procesarse como se describió anteriormente.

Con referencia ahora a la Figura 3, donde los números similares representan partes similares, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado de un procedimiento para tratar una materia prima de alquilación de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento. En esta realización, después del contacto de la alimentación de alquilato en la columna 14 de lavado con agua para eliminar los compuestos oxigenados y los que contienen nitrógeno, la alimentación de alquilato se puede alimentar a través de la línea de flujo 18 al sistema reactor de destilación catalítica 60. El hidrógeno también se puede alimentar al sistema reactor de destilación catalítica 60 a través de la línea de flujo 62.

El sistema reactor de destilación catalítica 60 puede incluir al menos una zona de reacción 64 que contiene un catalizador de hidrogenación en una porción superior del mismo. Simultáneamente, en el sistema de reactor de destilación catalítica 60: i) el hidrógeno y los dienos en la materia prima de alquilato pueden ponerse en contacto con el catalizador de hidrogenación para hidrogenar selectivamente al menos una porción de los dienos a olefinas, y ii) los hidrocarburos pueden fraccionarse del hidrógeno sin reaccionar y cualquier agua arrastrada o disuelta en el material de alimentación de alquilato alimentada a través de la línea de flujo 18.

El agua y el hidrógeno sin reaccionar pueden recuperarse del sistema reactor de destilación catalítica 60 como una

fracción de cabeza a través de la línea de flujo 66. El agua y los hidrocarburos ligeros pueden condensarse y separarse del hidrógeno, donde el hidrógeno puede recuperarse a través de la línea de flujo 68, una fracción acuosa puede recuperarse a través de la línea de flujo 70, y una fracción de hidrocarburos puede recuperarse a través de la línea de flujo 72, al menos una parte de la cual puede usarse como reflujo de la columna.

5 Una fracción de hidrocarburos que incluye sulfuros pesados y otros compuestos que ebulen en el intervalo de los hidrocarburos de  $C_{6+}$  o  $C_{7+}$  puede recuperarse de la columna de destilación catalítica 60 como fracción de cola a través de la línea de flujo 74. Una fracción de hidrocarburos que tiene un menor contenido de dienos y un menor contenido de compuestos nitrogenados/compuestos oxigenados puede recuperarse del sistema reactor de destilación catalítica 60 como extracción lateral a través de la línea de flujo 76. Al menos una parte de la extracción lateral puede alimentarse  
10 entonces a través de la línea de flujo 76 al reactor de oligomerización 24 y procesarse como se describió anteriormente. En diversas realizaciones, la extracción lateral puede incluir, por ejemplo, un corte primario de  $C_4$ , un corte de  $C_4$  a  $C_5$ , o un corte de  $C_4$  a  $C_6$ .

En algunas realizaciones, el catalizador dispuesto en la zona de reacción 44 o en una segunda zona de reacción (no mostrada) dentro del sistema reactor de destilación catalítica 40 puede incluir la funcionalidad de tioeterificación. En  
15 estas realizaciones, además de o en lugar de la hidrogenación de butadieno, se pueden poner en contacto dienos y mercaptanos con el catalizador de tioeterificación para hacer reaccionar al menos una porción de los dienos y los mercaptanos para formar sulfuros pesados, los cuales se pueden separar de la fracción de extracción lateral deseada y recuperarse junto con las colas a través de la línea de flujo 74.

La oligomerización, como se describió anteriormente, puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una fase líquida parcial  
20 en presencia de un catalizador tipo resina catiónica ácida, ya sea en una reacción de tipo de paso directo, como la descrita en las Patentes de EE.UU. N<sup>os</sup>. 4.313.016, 4.540.839, 5.003.124 y 6.335.473, o en una reacción de destilación catalítica donde hay tanto una fase de vapor como una fase líquida y una reacción/fraccionamiento concurrentes. Las iso-olefinas que se pueden oligomerizar pueden incluir isobuteno, isopentenos (isoamilenos) y combinaciones de las mismos, que son más reactivas que las n-olefinas, y se pueden oligomerizar selectivamente.

Los principales productos oligómeros son dímeros y trímeros de isoolefinas. Por ejemplo, el isobuteno se puede  
25 oligomerizar para formar una olefina terciaria de  $C_8$  o  $C_{12}$ , el isopenteno se puede oligomerizar para formar una olefina terciaria de  $C_{10}$  o  $C_{15}$ , y las mezclas de isobuteno e isopenteno se pueden hacer reaccionar selectivamente para formar olefinas terciarias de  $C_9$ ,  $C_{13}$  y  $C_{14}$ , entre otros productos. Durante la alquilación posterior, estos oligómeros reaccionan con el isoalcano para formar productos alquilatos, tales como isooctano, isononano e isodecano, entre otros. En lugar  
30 de la reacción esperada entre el oligómero y el isoalcano, el oligómero se craquea en sus componentes olefínicos, es decir, las olefinas que se han hecho reaccionar para formar los oligómeros reaccionan con el isoalcano sobre una base molar. El resultado es el mismo producto que la alquilación de la mono-olefina sola con el beneficio adicional de una reacción de alquilación global menos exotérmica, que puede requerir menos refrigeración y un menor costo de energía para la alquilación.

Las realizaciones de los procedimientos descritos en el presente documento pueden proporcionar un consumo de  
35 energía global más bajo, separando compuestos que contienen nitrógeno, los compuestos oxigenados, los dienos y los compuestos de azufre, y oligomerizando una porción de las olefinas como pretratamiento de una materia prima de alquilación. Ventajosamente, las realizaciones descritas en el presente documento pueden proporcionar la separación (disminución de la concentración o eliminación) de venenos de catalizadores de oligomerización y compuestos que  
40 consumen ácido de las materias primas de alquilación.

Ventajosamente, algunas realizaciones descritas en el presente documento pueden permitir una mayor eficiencia de  
la unidad de alquilación, que resulta de una disminución de la concentración de componentes inertes. En algunas realizaciones, se puede consumir menos ácido durante la reacción de alquilación. La mayor eficiencia puede permitir  
45 un mayor rendimiento del reactor para los reactores de alquilación existentes. La mayor eficiencia también puede permitir el uso de reactores de alquilación más pequeños en las unidades de nueva construcción.

Adicionalmente, algunas realizaciones descritas en el presente documento pueden permitir el uso de equipos  
existentes o varados. Por ejemplo, las columnas de producción de MTBE que ya no están en servicio pueden convertirse fácilmente para su uso en el tratamiento de la alimentación de acuerdo con las realizaciones descritas en  
este documento.

50

55

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar una materia prima de alquilación que comprende olefinas, n-alcanos, iso-alcanos e impurezas que incluyen uno o más de butadieno, compuestos oxigenados, compuestos que contienen nitrógeno y compuestos que contienen azufre, procedimiento que comprende:
- 5 Poner en contacto con agua una materia prima de alquilación que contiene al menos uno de los compuestos oxigenados y de los que contienen nitrógeno para producir una primera fracción de hidrocarburos que comprende dienos y que tiene una menor concentración del al menos uno de los compuestos oxigenados y de los compuestos que contienen nitrógeno y una fracción acuosa que comprende al menos una porción del al menos uno de los compuestos oxigenados y los que contienen nitrógeno;
- 10 Alimentar hidrógeno y la primera fracción de hidrocarburos a un sistema reactor de destilación catalítica que comprende al menos una zona de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación formado como una estructura de destilación;
- Simultáneamente en el sistema reactor de columna de destilación:
- 15 i) Poner en contacto el hidrógeno y los dienos con el catalizador de hidrogenación, haciendo de este modo reaccionar catalíticamente al menos una porción de los dienos e hidrógeno para formar olefinas; y
- ii) Fraccionar los hidrocarburos resultantes del agua; y
- a) En el que el procedimiento además comprende:
- Recuperar el agua y el hidrógeno sin reaccionar como una fracción de cabeza;
- 20 Recuperar una segunda fracción de hidrocarburos que tiene una menor concentración de dienos y agua como una fracción de cola;
- Poner en contacto la segunda fracción de hidrocarburos que tiene un menor contenido de agua con un catalizador de oligomerización en una primera zona de reacción de oligomerización en condiciones de oligomerización para hacer reaccionar al menos una porción de las olefinas para formar un efluente del reactor que comprende oligómeros de olefinas; y
- 25 Alimentar al menos una porción del efluente del reactor a una unidad de alquilación;
- o
- b) En donde la primera fracción de hidrocarburos comprende además mercaptanos y otros compuestos que contienen azufre, y el procedimiento comprende además:
- Recuperar el agua y el hidrógeno sin reaccionar como una fracción de cabeza;
- 30 Recuperar una segunda fracción de hidrocarburos que comprende olefinas de C<sub>4</sub> como una corriente de extracción lateral;
- Poner en contacto la segunda fracción de hidrocarburos que tiene un menor contenido de agua con un catalizador de oligomerización en una primera zona de reacción de oligomerización en condiciones de oligomerización para hacer reaccionar al menos una porción de las olefinas para formar un efluente del reactor que comprende oligómeros de olefinas; y
- 35 Alimentar al menos una porción del efluente del reactor a una unidad de alquilación.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, procedimiento que además comprende separar los oligómeros de la iso-olefina, olefinas, n-alcanos e iso-alcanos sin reaccionar por fraccionamiento.
- 40 3. El procedimiento según la reivindicación 2, que además comprende alimentar los oligómeros separados como al menos una porción del efluente del reactor alimentado al reactor de alquilación.
4. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el contacto para formar oligómeros y la separación de los oligómeros se realizan simultáneamente en un sistema reactor de destilación catalítica.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la materia prima de alquilación comprende al menos uno de un corte de nafta craqueada ligera de C<sub>4</sub>, un corte de nafta craqueada ligera de C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> y un corte de nafta craqueada ligera de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>.
- 45 6. El procedimiento según reivindicación 1, en el que los oligómeros de olefinas comprenden dímeros y trímeros de una iso-olefina.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la separación comprende poner en contacto la primera fracción de hidrocarburos con un adsorbente.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el adsorbente comprende una zeolita.
- 5 9. El procedimiento según la reivindicación 1 cuando el procedimiento comprende la alternativa a), en el que el hidrógeno se alimenta al sistema reactor de destilación catalítica por debajo de la al menos una zona de reacción, y en el que la segunda fracción de hidrocarburos se alimenta al sistema reactor de destilación catalítica por encima de la al menos una zona de reacción.
- 10 10. El procedimiento según la reivindicación 1 cuando el procedimiento comprende la alternativa b), que además comprende recuperar como una fracción de cola una tercera fracción de hidrocarburos que comprende al menos una porción de los compuestos que contienen azufre.
11. El procedimiento según la reivindicación 1 cuando el procedimiento comprende la alternativa b), en el que el hidrógeno y la primera fracción de hidrocarburos se alimentan al sistema reactor de destilación catalítica debajo de la al menos una zona de reacción.
- 15 12. El procedimiento según la reivindicación 1, cuando el procedimiento comprende la alternativa b), en el que el concurrentemente comprende además poner en contacto los mercaptanos y los dienos con un catalizador de tioeterificación haciendo de este modo reaccionar catalíticamente al menos una porción de los dienos y mercaptanos para formar sulfuros pesados.
- 20 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la fracción de cola comprende además los sulfuros pesados.

Figura 1

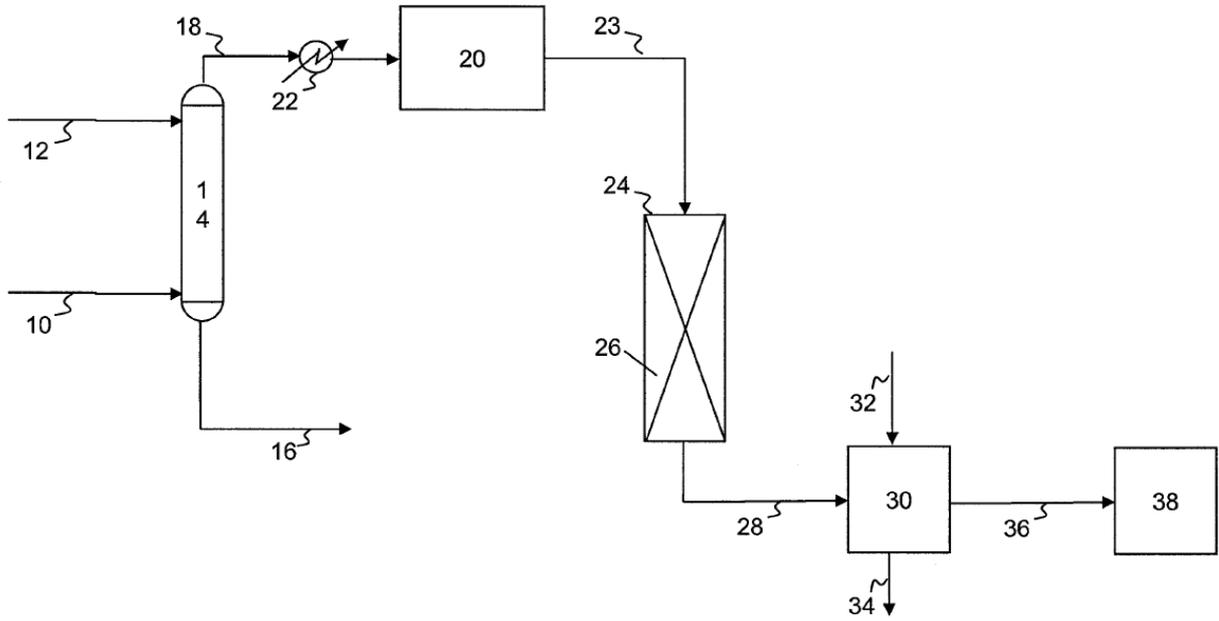


Figure 2

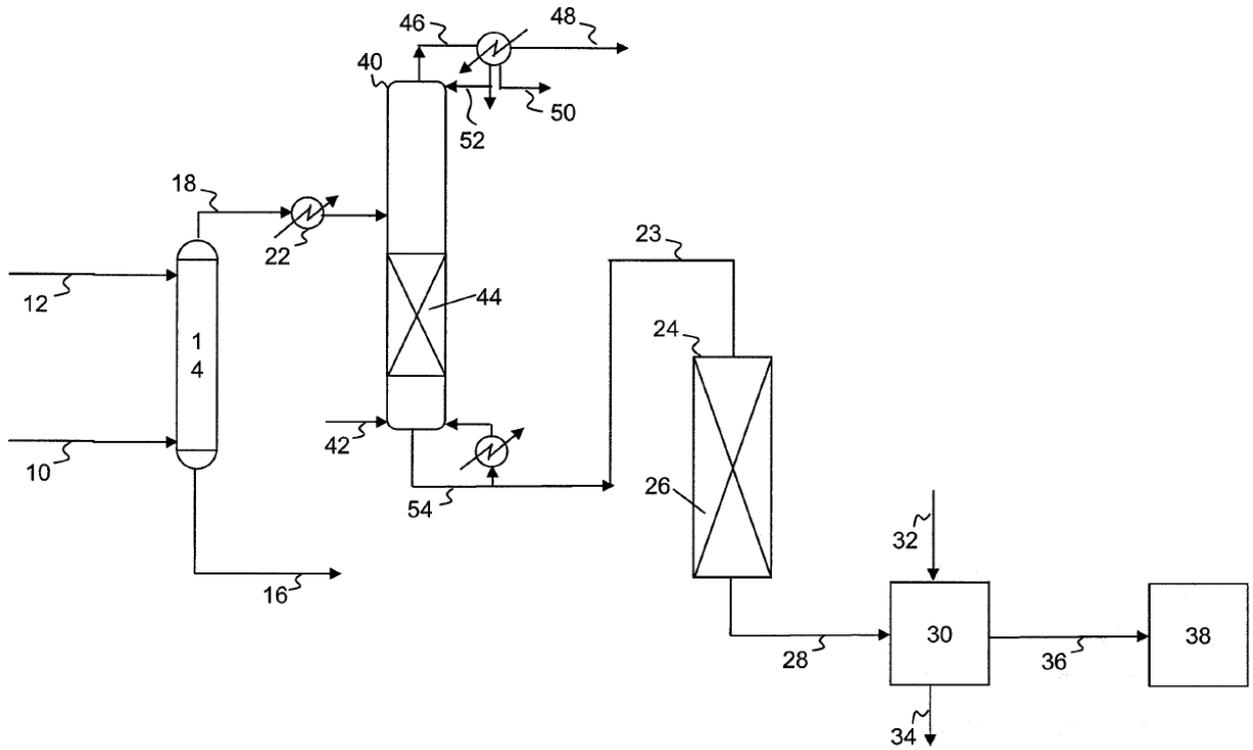


Figure 3

