



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00799**

(22) Data de depozit: **12.06.2003**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.11.2012** BOPI nr. **11/2012**

(66) Prioritate internă:

**15.08.2002 US 10/219,877**

(41) Data publicării cererii:

**30.07.2010** BOPI nr. **7/2010**

(62) Divizată din cererea:

Nr. a **2005 00104**

(73) Titular:

• **CATALYTIC DISTILLATION  
TECHNOLOGIES, 10100 BAY AREA  
BOULEVARD, PASADENA, TX, US**

(72) Inventatori:

• **SMITH LAWRENCE A. JR., 10100 BAY  
AREA BOULEVARD, PASADENA, TX, US;**

• **LOESCHER MITCHELL E., 10100 BAY  
AREA BOULEVARD, PASADENA, TX, US;**  
• **ADAMS JOHN R., 10100 BAY AREA  
BOULEVARD, PASADENA, TX, US;**  
• **GELBEIN ABRAHAM P., 3500 PINETREE  
TERRACE, FALLS CHURCH, VA, US**

(74) Mandatar:

**ROMINVENT S.A.,  
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**US 4301315; US 4100220; US 5866736**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI ALCHILAT**



# RO 125600 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui alchilat. Invenția descrie  
alchilarea șarjelor de hidrocarburi parafinice, și se referă atât la o îmbunătățire a condițiilor  
3 de operare, cât și la materia primă pentru alchilarea parafinelor în condiții acide.

Obiectivul comun al majorității procedeelelor de alchilare este de a aduce izoalcanii  
5 (sau compușii aromatici) și olefinele ușoare în contact intim cu un catalizator acid, pentru a  
se obține un produs de alchilare. În industria de rafinare a petrolului, alchilarea  
7 hidrocarburilor alifactice cu hidrocarburi olefinice, în prezență de catalizator acid, este un  
procedeu binecunoscut. Alchilarea reprezintă reacția unei parafine, de regulă, a unei  
9 izoparafine, cu o olefină, în prezența unui acid tare, cu formare de parafine, de exemplu, cu  
cifră octanică mai mare decât materiile prime, și care au punctul de fierbere în intervalul  
11 benzinelor. În rafinarea petrolului, această reacție este reprezentată, în general, de reacția  
unei olefine cu trei până la cinci atomi de carbon cu izobutan.

13           În reacțiile de alchilare din procesele de rafinare, catalizatorii acid fluorhidric sau  
sulfuric sunt cei mai utilizați în condiții de temperatură scăzută. Procedeele cu acid la rece  
15 sau la temperatură scăzută sunt favorizate deoarece reacțiile secundare sunt minimizate.  
În procedeu tradițional reacția se efectuează într-un reactor în care reactanții hidrocarbonați  
17 sunt dispersați într-o fază continuă de acid.

Deși acest procedeu nu este ecologic și prezintă pericol în operare, nu există alt  
19 procedeu la fel de eficient și, de aceea, continuă să fie în întreaga lume procedeu principal  
de alchilare pentru îmbunătățirea cifrei octanice. Având în vedere că procedeu cu acid la  
21 rece va continua să fie procedeu preferat, s-au făcut diferite propuneri de a îmbunătăți  
reacția și, într-o oarecare măsură, de a modera efectele nedorite.

23           Brevetul **US 5220095** prezintă utilizarea în procesul de alchilare a materialului de  
contact polar sub formă de particule, și a acidului sulfuric fluorurat.

25           Brevetele **US 5420093** și **5444175** au încercat să combine materialul de contact sub  
formă de particule și catalizatorul, prin impregnarea unui suport mineral sau organic, sub  
27 formă de particule, cu acid sulfuric.

S-au propus diferite sisteme statice pentru contactarea reactanților lichid/lichid, de  
29 exemplu, brevetele **US 3496996**, **3839487**, **2091917** și **2472578**. Totuși, cea mai utilizată  
metodă de amestecare a catalizatorului și reactanților este utilizarea diferitelor dispuneri de  
31 palete, racleți, agitatoare impeller și altele care produc o agitare și amestecare a  
componentelor (de exemplu, brevetele **US 3759318**, **4075258** și **5785933**).

33           Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este de a eficientiza  
procedeu de alchilare a parafinelor.

35           Într-o variantă de realizare, procedeul de obținere a unui alchilat conform invenției  
cuprinde contactarea unui flux cuprinzând olefine normale și terțiare cu un catalizator acid  
37 pe bază de rășină cationică, în condiții de oligomerizare, pentru a reacționa în mod  
preferențial o porțiune a olefinelor terțiare cu ele însele, pentru a forma oligomeri, și  
39 alimentarea respectivilor oligomeri și a unui izoalcan într-o zonă de alchilare, în condiții de  
alchilare în prezența unui catalizator de alchilare acid, în flux descendent paralel, în condiții  
41 de temperatură și presiune în care să se mențină respectivul sistem lichid la aproximativ  
punctul său de fierbere în zona de reacție, echipată cu un dispersor care cuprinde elemente  
43 de contactare lichid-lichid, pentru a disocia respectivul oligomer în constituentele sale  
olefinice, și pentru a reacționa respectivele constituente olefinice cu respectivul izoalcan,  
45 pentru a produce un produs de alchilare ce cuprinde alchilatul respectivelor olefine terțiare  
și a respectivului izoalcan.

47           Într-o altă variantă de realizare, procedeul conform invenției, de obținere a unui alchilat,  
cuprinde etape de reacționare a olefinelor cu ele însele, pentru a forma oligomeri, și contactare  
49 a produsului de oligomerizare cu un alcan, în prezența unui catalizator de alchilare, în flux

# RO 125600 B1

descendent paralel, în astfel de condiții de temperatură și presiune încât să se mențină respectivul sistem lichid la aproximativ punctul său de fierbere într-o zonă de reacție echipată cu un dispersor care cuprinde elemente de contactare lichid-lichid, pentru a disocia respectivul produs de oligomerizare în olefinele sale constituente, și pentru a reacționa cu respectivul alcan, pentru a produce respectivul alchilat.

Un alt obiect al prezentei invenții îl reprezintă procedeul de obținere a unui alchilat, care cuprinde etape de reacție a olefinelor terțiare  $C_2...C_{16}$  cu ele însele, pentru a forma oligomeri, și contactare a produsului de oligomerizare cu un izoalcan, în prezența unui catalizator de alchilare acid, în flux descendent paralel, în astfel de condiții de temperatură și presiune încât respectivul sistem lichid să se mențină la aproximativ punctul său de fierbere printr-o zonă de reacție echipată cu un dispersor care conține elemente de contactare lichid-lichid, pentru a disocia respectivul produs de oligomerizare în olefinele sale constituente, ce reacționează cu respectivul izoalcan, pentru a forma alchilat.

Prezenta cerere prezintă un progres semnificativ în tehnologia referitoare la alchilare și, îndeosebi, la alchilarea parafinelor din procesul de rafinare a petrolului, prin asigurarea atât a unui procedeu eficient de alchilare, cât și a unei materii prime olefinice noi și a unui aparat pentru obținerea unui grad de contact ridicat între catalizatorul lichid și reactanții fluizi, fără agitare mecanică, prin aceasta fiind eliminată etanșarea axului, fiind reduse costurile și fiind îmbunătățită separarea produsului acid.

Există două aspecte ale prezentei invenții. Primul aspect îl constituie un procedeu pentru alchilarea parafinei, de preferință, izoparafină cu olefină sau precursor de olefină, care cuprinde contactarea unui sistem fluid care conține catalizator acid, alcan și olefină în echicurent, de preferință descendent, în contact cu o zonă de reacție cu umplutură interioară, cum ar fi un dispersor (descriș în continuare), în condiții de temperatură și presiune pentru a reacționa respectiva izoparafină și respectiva olefină, cu formarea unui produs alchilat. De preferință, sistemul fluid conține un lichid și este menținut la aproximativ punctul de fierbere al acestuia în zona de reacție.

Al doilea aspect conform prezentei invenții se referă la olefina folosită în alchilare, care este caracteristică unui precursor olefinic. Precursorul olefinic este un oligomer al uneia sau mai multor olefine terțiare, cum ar fi dimerul, trimerul etc. de izobutenă, sau un material care corespunde respectivului oligomer. Într-o realizare preferată, prezenta alchilare folosește în alchilarea cu izoalcani oligomeri ai olefinelor terțiare, drept componentă olefinică.

În mod surprinzător, s-a descoperit că, atunci când reactanții olefinici care corespund oligomerilor de olefine (de exemplu, oligomeri de olefine cu catenă mai lungă, obținuți prin polimerizarea olefinelor cu catenă mai scurtă) sunt supuși reacției de alchilare, în mediu acid, cu un izoalcan, aceștia reacționează mai degrabă mol la mol cu olefinele constituente ale oligomerului, decât cu oligomerii, *per se*, cu formarea produsului alchilat corespunzător olefinei(lor) constituente și izoalcanului, și nu, cum ar fi de așteptat, a alchilatului corespunzător oligomerului *per se*. Reacția poate fi condusă într-un aparat care conține un reactor vertical, ce conține un dispersor sau alte umpluturi adecvate zonei de reacție care poate cuprinde întreaga coloană sau o porțiune a acesteia.

Figura este o reprezentare schematică a primului aspect al prezentului aparat în care poate fi realizat procedeul de alchilare.

Reacția oligomerului olefinelor terțiare cu izoalcanii are loc mai degrabă mol la mol cu olefinele terțiare constituente ale oligomerului, decât cu oligomerii. Produsul alchilat corespunde reacției olefinei terțiare și izoalcanilor.

# RO 125600 B1

1 În scopul ilustrării, și nu al limitării procedurii, se consideră că, în locul reacției  
așteptate între oligomer și izoalcan, oligomerul este cracat în componentele sale olefinice  
3 care reacționează mol la mol cu izoalcanul:

1) diizobutenă + 2 izobutan → 2 izooctan (2,2,4-trimetilpentan);

5 2) triizobutenă + 3 izobutan → 3 izooctan (2,2,4-trimetilpentan).

Punctul de vedere obișnuit a fost că produsul reacției 1) ar fi un alcan  $C_{12}$ , iar  
7 produsul reacției 2) ar fi un alcan  $C_{16}$ , în timp ce produsul reacțiilor 1) și 2) este același și nu  
diferă de produsul reacției de alchilare convențională, la rece cu acid:

9 3) 2 butenă-2 + 2 izobutan → 2 izooctan;

4) 3 butenă-2 + 3 izobutan → 3 izooctan.

11 Marele avantaj al prezentei invenții este că, deși alchilările cu acid sunt extrem de  
exoterme și necesită răcire substanțială pentru a menține temperatura de reacție în intervalul  
13 optim, prezenta reacție a oligomerilor cu izoalcanii, cu formare de produs alchilat cu același  
randament, a necesitat mai puțină răcire, făcând procedeul mai puțin costisitor, la același  
15 randament în produs util.

Un procedeu specific de obținere a oligomerului este cel efectuat într-o distilare  
17 catalitică, de exemplu, unități care altădată erau utilizate pentru a obține MTBE pot fi  
transformate ușor pentru a se obține un oligomer, pur și simplu prin modificarea șarjei de  
19 alimentare a reactorului, deoarece același catalizator se folosește în ambele reacții.

De preferință, oligomerul conține olefine  $C_8...C_{16}$  corespunzător oligomerului preparat  
21 din olefine  $C_3...C_5$ . Într-o formă de realizare preferată, oligomerul are 6...16 atomi de carbon  
și corespunde oligomerilor care se prepară din olefine  $C_4...C_5$ .

23 Reacția de alchilare a unei parafine este cel mai des utilizată pentru prepararea unei  
componente  $C_8$  a benzinei. De regulă, materiile prime pentru acest procedeu sunt normal  
25 butena și terțiar butanul într-o reacție "acid rece", de regulă cu acid sulfuric sau HF. Normal  
butena (de exemplu, 2-butena) este o componentă a petrolului ușor alături de normal butan,  
27 izobutan și *terț*-butenă. Separarea normal butenei de izobutenă poate fi efectuată cu  
dificultate, prin fracționare, din cauza punctelor de fierbere apropiate ale acestora. O cale  
29 preferată de separare a acestor izomeri olefinici sau a celor a analogilor lor  $C_5$  este de a  
reacționa olefina terțiară mai reactivă, pentru a forma un produs mai greu, care se separă  
31 cu ușurință de olefinele normale prin fracționare.

Până în prezent, olefina terțiară s-a reacționat cu un alcool inferior, cum ar fi metanol  
33 sau etanol, pentru a forma eteri, cum ar fi metil *terț*-butil eterul (MTBE), etil *terț*-butil eterul  
(ETBE), *terț*-amil metil eterul (TAME), care se utilizează ca agenți de îmbunătățire a cifrei  
35 octanice a benzinei, dar care se evită din cauza problemelor legate de toxicitate.

Oligomerizarea olefinei terțiare este, de asemenea, o reacție preferată când se  
37 efectuează pe un flux de petrol, separarea olefinei normale fiind ușor de realizat prin  
fracționarea din oligomerii mai grei (cu puncte de fierbere mai ridicate, în principal dimeri și  
39 trimeri). Oligomerii pot fi utilizați drept componenți ai benzinei, dar există limite ale cantității  
de material olefinic dorit sau permis în benzină, și în mod frecvent, pentru utilizarea lor în  
41 benzină, este necesară hidrogenarea oligomerilor. Componentul cel mai dorit pentru  
amestecurile de benzină este  $C_8$ , de exemplu, izooctan(2,2,4- trimetilpentan).

43 Oligomerul poate fi cracat până la olefinele terțiare inițiale, și utilizat în reacția cu acid  
la rece. Totuși, prezenta invenție a descoperit că nu este necesară cracarea oligomerului  
45 care, în reacția cu alcanul, în prezență de acid la rece, poate constitui materia primă  
olefinică, sau poate fi coalimentat împreună cu monoolefine. După cum s-a menționat mai  
47 sus, rezultatul este același produs ca și în cazul în care utilizează monoolefina, ca atare, cu  
avantajul suplimentar al unei reacții globale exoterme mai scăzute, care necesită mai puțină  
49 răcire și, prin urmare, un cost energetic mai mic al alchilării.

# RO 125600 B1

Procedeul de oligomerizare produce o căldură de reacție care nu necesită îndepărtarea căldurii, ca în procedeul cu acid la rece. De fapt, când oligomerizarea se efectuează într-o reacție de tip distilare catalitică, se îndepărtează căldura de reacție prin evaporarea, în acest tip de reacție, a monoolefinelor și alcanilor cu puncte de fierbere scăzute, care se separă de oligomer. Astfel, chiar dacă în reacția de oligomerizare se produce căldură, aceasta nu are importanță în obținerea benzinei deoarece ea este utilizată în fracționare, și costul de operare al unității de alchilare se reduce prin utilizarea oligomerului ca înlocuitor parțial sau total al olefinei convenționale cu catenă scurtă.

Într-o formă de realizare preferată a procedurii de alchilare, se contactează un flux de petrol ușor, care conține olefine normale și terțiare, cu un catalizator de rășină acidă, în condiții de oligomerizare, pentru a reacționa, de preferință, o parte a olefinelor terțiare cu ele însele, pentru a forma oligomeri, și se alimentează oligomerii într-o zonă de alchilare împreună cu un izoalcan, în prezența unui catalizator acid de alchilare, cu formarea unui produs de alchilare cuprinzând alchilatul olefinei terțiare și izoalcanului.

Oligomerizarea poate fi efectuată în fază parțial lichidă, în prezența unui catalizator acid de rășină cationică, fie într-o reacție cu trecere directă, fie într-o reacție de distilare catalitică, unde există atât o fază de vapori, cât și o fază lichidă, și reacție/fracționare concomitentă. De preferință, materia primă este o fracțiune de petrol ușor  $C_4-C_5$ ,  $C_4$  sau  $C_5$ . Olefinele terțiare pot include izobutenă și izoamilene, și sunt mai reactive decât izomerii olefine normale, fiind, de preferință, oligomerizate. Producții oligomerici primari sunt dimerii și trimerii. Izoalcanii, de preferință, conțin izobutan, izopentan sau amestecuri ale acestora.

Când se utilizează un reactor cu trecere directă, cum ar fi cel descris în brevetele **US 4313016**, **4540839**, **5003124** și **6335473**, tot efluentul care cuprinde oligomer, olefine normale și izoalcani poate fi alimentat într-o reacție de alchilare acidă. Alcanii normali sunt inerti în condițiile prezentei alchilării. În condiții de alchilare, izoalcanul reacționează cu olefina normală, pentru a forma un produs alchilat, și cu olefinele constitutive individuale ale oligomerilor, pentru a forma un alt produs alchilat. Implicația rezultatului prezentului procedeu este aceea că oligomerii sunt disociați sau într-un mod oarecare fac accesibile olefinele constitutive pentru reacția cu izoalcanii.

Astfel, reacția va fi:

- 1) oligomer de izobutenă + izobutan → izooctan;
- 2) oligomer de izobutenă + izopentan → alcani  $C_9$  ramificați;
- 3) oligomer de izoamilenă + izobutan → alcani  $C_9$  ramificați;
- 4) oligomer de izoamilenă + izopentan → alcani  $C_{10}$  ramificați;

În timp ce ar fi fost de așteptat ca în reacția 1) să se formeze cel puțin sau majoritar alcani  $C_{12}$ , în reacția 2) ar fi trebuit să se formeze cel puțin sau majoritar alcani  $C_{13}$ , în reacția 3) ar fi trebuit să se formeze cel puțin sau majoritar alcani  $C_{14}$ , iar în reacția 4) ar fi trebuit să se formeze cel puțin sau majoritar alcani  $C_{15}$ .

Dacă se folosește pentru oligomerizare o reacție de distilare catalitică, de exemplu, cum ar fi cea descrisă în brevetul **US 4242530** sau **4375576**, oligomerul se separă din produsul de reacție de olefinele și alcanii normali, care au puncte de fierbere scăzute, prin fracționare concomitentă. Fluxurile de olefine și alcani normali (capete de distilare) și de oligomeri (blazuri) pot fi unite sau alimentate individual în reacția de alchilare, sau pot fi folosite individual, cel puțin oligomerul fiind alimentat în reacția de alchilare.

Invenția de față prezintă un aparat de contactare perfecționat, și un procedeu pentru prepararea și separarea unui produs alchilat folosind acid sulfuric drept catalizator. Acest aparat sau unul similar poate fi folosit și cu alți acizi sau amestecuri de acizi.

# RO 125600 B1

1 De preferință, prezentul procedeu folosește un reactor descendent, umplut cu  
material de contactare sau de umplere (care poate fi inert sau catalitic), prin care trece un  
3 amestec multifazic, în echicurent, de acid sulfuric, solvent hidrocarbonat și reactanți la  
punctul de fierbere al sistemului. Sistemul cuprinde o fază hidrocarbonată și o fază de  
5 emulsie acid/hidrocarbură. O cantitate semnificativă de acid sulfuric este menținută pe  
umplutură. Reacția se consideră că are loc între faza hidrocarbonată descendentă și acidul  
7 sulfuric dispersat pe umplutură. Olefina se dizolvă continuu în faza de acid, și produsul  
alchilat se extrage continuu în faza hidrocarbonată. Ajustarea presiunii și a compoziției  
9 hidrocarbunii controlează temperatura punctului de fierbere. Reactorul este operat, de  
preferință, în fază continuă de vapori, dar poate fi operat și în fază continuă lichidă.  
11 Presiunea este, de preferință, mai mare în vârful reactorului decât la baza acestuia.

13 Reglarea debitelor și a gradului de vaporizare controlează scăderea presiunii în  
reactor. Se preferă injectarea multiplă a olefinei. Tipul de umplutură influențează și scăderea  
15 presiunii datorită retenției fazei acide. Amestecul care conține produsul, înainte de  
fracționare, este solventul de circulare preferat. Emulsia acidă se separă rapid de  
17 hidrocarbura lichidă și, în mod normal, se recirculă, cu un timp de staționare de numai câteva  
minute în separatorul fazei de blaz. Deoarece produșii sunt, în principal, extrași rapid din  
19 faza acidă (emulsie), promotorii reacției și/sau emulsiei utilizați în procedeele convenționale  
de alchilare cu acic sulfuric pot fi adăugați fără a se sparge emulsia. Procedeu poate fi  
descries ca fiind continuu în raport cu hidrocarbura, și nu continuu față de acid.

21 De preferință, dispensorul conține un element de contact (de coalescență) conven-  
țional lichid-lichid, de tipul celor care operează pentru coalescența lichidelor evaporate.  
23 Acestea sunt cunoscute, de regulă, drept "separatoare de lichide" sau "separatoare de  
picături"; totuși, în prezenta invenție, elementul funcționează pentru dispersarea materialelor  
25 fluide în reactor, pentru a realiza un contact mai bun. Un dispensor adecvat cuprinde o plasă,  
cum ar fi o plasă din fir de sârmă co-împletit cu fibră de sticlă. De exemplu, s-a găsit că poate  
27 fi utilizată, în mod eficient, o plasă tubulară co-împletită, cu ac 90, din fir de sârmă și fibră de  
sticlă multifilamentară, cum ar fi cea fabricată de Amistco Separation Products, Inc. din Alvin,  
29 Texas; totuși, se înțelege că pot fi folosite în aparat și diferite alte materiale, cum ar fi sârmă  
co-împletită cu teflon multifilamentară (Dupont TM), vată de oțel, polipropilenă, PVDF,  
31 poliester sau diferite alte materiale co-împletite. Pot fi folosite diferite umpluturi tip sită din  
sârmă, în care sitele sunt mai degrabă țesute decât împletite. Alte dispersoare acceptabile  
33 includ plăci perforate și metale expandate, structuri cu canale deschise care sunt co-țesute  
cu fibre de sticlă sau alte materiale, cum ar fi polimeri co-tricotati cu sită din sârmă expandată  
35 sau foi perforate. În plus, componentul multifilamentar poate fi catalitic. Materialul catalitic  
multifilamentar poate fi polimeric, cum ar fi rășină vinilică sulfonată (de exemplu, Amberlyst)  
37 și metale catalitice cum ar fi Ni, Pt, Co, Mo, Ag.

39 Dispersorul conține de la cel puțin 50% vol spațiu liber până la aproximativ 97% vol  
spațiu liber. Dispersoarele sunt poziționate în reactor în zona de reacție. Astfel, componentul  
multifilamentar și elementul structural, de exemplu, sârmă împletită, trebuie să cuprindă de  
41 la aproximativ 3% vol până la aproximativ 50% vol din dispensorul total, restul fiind spațiu  
liber.

43 Dispersoarele adecvate includ umpluturi structurate de distilare catalitică, ce au rolul  
de a susține catalizatorul sub formă de particule, sau umpluturi de distilare structurate, formate  
45 dintr-un material activ catalitic, cum ar fi cel descris în brevetul **US 5730843**, care este inclus  
în prezenta descriere în totalitate, și care prezintă structuri care au un cadru făcut din două  
47 grătare substanțial verticale, distanțate și rigidizate printr-o multitudine de elemente rigide,  
substanțial orizontale, și o multitudine de tuburi din plasă de sârmă, substanțial orizontale,

# RO 125600 B1

montate pe grătare pentru a forma o serie de căi pentru fluid printre tuburi, respectivele tuburi fiind goale sau conținând materiale catalitice sau necatalitice; și umpluturi structurate care sunt inerte catalitic, de regulă, construite din metal ondulat încovoiat la diferite unghiuri, plasă de sârmă care este ondulată, sau grătare care sunt puse unul peste altul orizontal, cum se descrie în brevetul **US 6000685**, care este inclus în prezenta descriere în totalitate, și care descrie structuri de contact ce conțin o multitudine de foi din plasă de sârmă cu ondulații în formă de V, având porțiuni plate între V-uri, respectiva multitudine de foi fiind de mărime substanțial uniformă, cu vârfurile orientate în aceeași direcție și substanțial aliniată, respectivele foi fiind separate printr-o serie de elemente rigide, orientate normal față de și sprijinindu-se pe respectivele V-uri.

Alte dispersoare adecvate includ: (A) umpluturi de distilare aleatoare sau presate, care sunt: umpluturi presate inerte catalitic, ce conțin fracții goale mai mari și mențin o suprafață specifică relativ mare, cum ar fi șei Beri (ceramică), inele Raschig (ceramică), inele Raschig (oțel), inele Pali (metal), inele Pali (plastic, de exemplu, polipropilenă) și altele, și umpluturi aleatoare active catalitic, ce conțin cel puțin un ingredient activ catalitic, cum ar fi Ag, Rh, Pd, Ni, Cr, Cu, Zn, Pt, Tu, Ru, Co, Ti, Au, Mo, V, și Fe, precum și componente impregnate, cum ar fi complecși metal-chelat, acizi cum ar fi acidul fosforic, sau materiale pulverulente anorganice, legate, cu activitate catalitică; și (B) monoliți care sunt inerti sau activi catalitic, care sunt structuri cu canale verticale multiple, independente, și pot fi făcute din diferite materiale, cum ar fi plastic, ceramică sau metale, în care canalele sunt de regulă pătrate; totuși, pot fi folosite și alte forme geometrice, utilizate ca atare sau acoperite cu materiale catalitice.

Materia primă hidrocarbonată supusă alchilării prin procedeul conform prezentei invenții se introduce în zona de reacție în fază continuă de hidrocarbură, care conține cantități eficiente de materii prime olefinice și izoparafinice, care sunt suficiente pentru formarea unui produs alchilat. Raportul molar olefină:izoparafină în alimentarea reactorului trebuie să fie de la aproximativ 1:1,5 până la aproximativ 1:30 și, de preferință, de la aproximativ 1:5 până la aproximativ 1:15. Pot fi folosite și rapoarte mai mici olefină:izoparafină.

Componenta olefinică trebuie, de preferință, să conțină 2 până la 16 atomi de carbon, și componenta izoparafinică trebuie, de preferință, să conțină 4 până la 12 atomi de carbon. Exemplele reprezentative de izoparafine adecvate includ izobutan, izopentan, 3-metilhexan, 2-metilhexan, 2,3-dimetilbutan și 2,4-dimetilhexan. Exemplele reprezentative de olefine adecvate includ 2-butenă, *izo*-butilenă, 1-butenă, propilenă, pentene, etilenă, hexenă, octenă și heptenă, pentru a numi câteva, și, cum s-a descris mai sus, pot fi și oligomerii acestor olefine.

În procedeul fluid sistemul utilizează catalizatori de acid fluorhidric sau acid sulfuric în condiții de temperatură relativ scăzută. De exemplu, reacția de alchilare cu acid sulfuric este deosebit de sensibilă față de temperatură, temperaturile scăzute fiind preferate pentru a minimiza reacția secundară de polimerizare a olefinelor. Tehnologia de rafinare a petrolului favorizează alchilarea față de polimerizare deoarece pot fi obținute cantități mai mari de produși cu cifră octanică mai mare din olefinele cu catenă scurtă. Tăria acidului în aceste procedee de alchilare în fază lichidă, catalizate cu acid, este, de preferință, menținută la 88 până la 94% în greutate, folosind adăugarea continuă de acid proaspăt și evacuarea continuă a acidului epuizat. Alți acizi, cum ar fi acidul fosforic solid, pot fi utilizați prin depunerea catalizatorilor în sau pe materialul de umplură.

De preferință, procedeul conform prezentei invenții trebuie să includă cantități relative de acid și hidrocarbură, alimentate la vârful reactorului, în raport volumetric variind de la aproximativ 0,01:1 până la aproximativ 2:1, și mai preferat în raport variind de la aproximativ

# RO 125600 B1

1 0,05:1 până la aproximativ 0,5:1. În forma de realizare cea mai preferată, conform prezentei  
inventii, raportul acid:hidrocarbură trebuie să varieze de la aproximativ 0,1:1 până la  
3 aproximativ 0,3:1.

În plus, dispersia acidului în zona de reacție trebuie să se realizeze cu menținerea  
5 reactorului la o temperatură variind de la aproximativ 0°F (-17°C) până la aproximativ 200°F  
(93°C) și, mai preferat, de la aproximativ 35°F (1,6°C) până la aproximativ 130°F (54°C). În  
7 mod similar, presiunea vasului de reacție trebuie menținută la un nivel care variază de la  
aproximativ 0,5 ATM (50,7 kPa) până la aproximativ 50 ATM (5066 kPa) și, mai preferat, de  
9 la aproximativ 0,5 ATM (50,7 kPa) până la aproximativ 20 ATM (2026kPa). Cel mai preferabil,  
temperatura reactorului trebuie menținută într-un interval de la aproximativ 40°F (4,4°C) până  
11 la aproximativ 110°F (43°C), și presiunea în reactor trebuie să fie menținută într-un interval  
de la aproximativ 0,5 ATM (50,7 kPa) până la aproximativ 5 ATM (506,6 kPa).

13 În general, condițiile de operare particulare, utilizate în procedeul conform prezentei  
inventii, depind, într-o oarecare măsură, de reacția de alchilare care se efectuează. Condițiile  
15 de procedeu, cum ar fi temperatura, presiunea și viteza spațială, precum și raportul molar  
al reactanților afectează caracteristicile produsului alchilat rezultat și pot fi reglate conform  
17 parametrilor cunoscuți unui specialist în domeniu.

Avantajul operării la punctul de fierbere al prezentului sistem de reacție este acela  
19 că există o evaporare care contribuie la disiparea căldurii de reacție și la aducerea  
temperaturii materialelor care intră la o temperatură mai apropiată de cea a materialelor care  
21 ies din reactor, ca într-o reacție izotermă.

De îndată ce reacția de alchilare s-a definitivat, amestecul de reacție se transferă într-un  
23 vas de separare adecvat, unde faza hidrocarbonată conținând produsul alchilat și reactanții  
nereacționați se separă de acid. Deoarece densitatea tipică pentru faza hidrocarbonată variază  
25 de la aproximativ 0,6 g/cc până la aproximativ 0,8 g/cc, și deoarece densitățile acidului în  
general sunt cuprinse între aproximativ 0,9 g/cc și aproximativ 2,0 g/cc, cele două faze se  
27 separă cu ușurință în decantoare gravitaționale convenționale. Separatoarele gravitaționale  
adecvate includ decantoarele. Sunt adecvate și hidrociocloanele, care efectuează separarea  
29 pe baza diferenței de densitate. O realizare a alchilării este prezentată în figura care este o  
reprezentare schematică simplificată a aparatului și fluxului procedurii. Elemente cum ar  
31 fi: ventile, fierbătoare, pompe etc. au fost omise.

Reactorul **10** este prezentat conținând o plasă dispersoare **40**. Prezentele disper-  
33 soare realizează dispersia radială a materialelor fluide sau fluidizate în reactor. Frațiunea  
de alimentare în reactor conține o olefină alimentată prin linia **12**, cum ar fi *n*-butenă, și o  
35 izoparafină (de exemplu, izobutan) alimentată via linia **14** prin linia **52**. De preferință, o parte  
a olefinei se alimentează în reactor prin liniile **16a**, **16b** și **16c**. Un catalizator lichid acid, cum  
37 ar fi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se alimentează prin linia **56**, și acidul de completare poate fi introdus prin  
linia **38**. Reactanții hidrocarbonați se alimentează în reactor, care este, de preferință, o  
39 coloană în general cilindrică, prin linia **58** și prin mijloacele de dispersie adecvate (nefigurate)  
în plasa dispersoare **40**, de exemplu, o plasă co-împletită din fir de sârmă cu fibră de sticlă.

Reactanții hidrocarbonați și hidrocarburi nereactive (de exemplu, normal butan) se  
41 contactează intim cu catalizatorul acid pe măsură ce alchilarea are loc. Reacția este exo-  
43 termă. Presiunea, precum și cantitățile de reactanți se reglează pentru a menține  
componentele sistemului la punctul de fierbere, dar parțial în fază lichidă, când compo-  
45 nentele sistemului trec în jos prin reactor în fază mixtă vaporii/lichid, și ies prin linia **18** în  
decantorul **30**. În decantor componentele sistemului se separă într-o fază acidă **46**,  
47 conținând catalizator, o fază hidrocarbonată **42**, conținând alchilatul, olefina nereacționată



# RO 125600 B1

și izoparafina nereacționată, și hidrocarburi nereactive, și o fază de vapori **44**, care poate conține fiecare dintre componente și orice componentă hidrocarbonată mai ușoară care se îndepărtează din sistem prin linia **50**, pentru manipulare ulterioară, după cum este necesar. 1  
3

Cea mai mare parte a fazei acide se recirculă prin liniile **24** și **56** în reactor. Acidul de completare poate fi adăugat prin linia **38**, și acidul epuizat format se îndepărtează prin linia **48**. 5

Faza lichidă hidrocarbonată se îndepărtează prin linia **22**, cu o parte recirculată pe la vârful reactorului, prin linia **28**. Restul de fază hidrocarbonată se alimentează în coloana de distilare **20**, prin linia **26**, unde se fracționează. Normal butanul, dacă este prezent în materia primă, poate fi îndepărtat prin linia **36**, și produsul alchilat se îndepărtează prin linia **34**. Capetele de distilare **32** sunt în principal izoalcan nereacționat, care se recirculă prin linia **52**, pe la vârful reactorului **10**. 7  
9  
11

## *Date experimentale pentru alchilarea izoparafinei și a olefinei* 13

În exemplele care urmează reactorul de laborator are 15 ft (4,57 m) înălțime și 1,5 inch (3,81 cm) diametru. Este umplut cu cantități și tipuri variabile de material de umplutură. Stocul de  $H_2SO_4$  este de aproximativ 1 l, în funcție de retenția umpluturii utilizate. Rezervorul tampon este de aproximativ 3 l și, prin acesta, tot acidul plus hidrocarbura lichidă ies pe la partea de jos, pentru a circula un amestec bifazic cu o singură pompă. Materiile prime se introduc la vârful reactorului, pentru a curge descendent cu amestecul recirculat. Vaporii produși pe baza căldurii de reacție și a căldurii ambiante contribuie și ajută la presarea lichidelor în jos prin umplutură, creând turbulență mare și amestecare. Cea mai mare parte a vaporilor se condensează după ieșirea din reactor. Produsul hidrocarbonat, sub formă lichidă sau de vapori necondensați, trece printr-un separator de acid, apoi printr-un regulator de contrapresiune, la vasul de deizobutanizare. Debitmetrele masice se utilizează pentru fluxurile de alimentare, iar cu un Dopplermetru se măsoară viteza de circulație. Producții lichizi de la vasul de deizobutanizare se cântăresc. Debitul purjat este estimat ca fiind diferența dintre debitul masic alimentat și producții lichizi evacuați. Prin GC se analizează toți producții hidrocarbați, inclusiv purja. Titrarea se folosește pentru analiza acidului epuizat. 15  
17  
19  
21  
23  
25  
27

## *Operare* 29

În exemplele care urmează în unitatea experimentală se circulă hidrocarbura și acidul descendent la punctul de fierbere al hidrocarburilor prezente. Presiunea și temperatura se înregistrează electronic. Temperatura și presiunea la ieșirea din reactor se folosesc pentru a calcula cantitatea de  $iC_4$  în hidrocarbura recirculată, folosind un calcul rapid  $iC_4/Alchilat$ . 31  
33

Regulatorul presiunii de aspirație, prin care trec atât produsul lichid, cât și vaporii la turnul de deizobutanizare, menține presiunea. Poate fi folosită o cantitate mică de  $N_2$  pentru a împiedica acidul să intre în linia de alimentare. Totuși, prea mult  $N_2$  va produce o scădere a calității produsului prin diluarea izoparafinei reactive în faza de vapori. 35  
37

Pompa de circulație, în determinarea experimentală, circulă atât stratul de emulsie de acid, cât și stratul de hidrocarbura lichidă. Ca alternativă, aceste două faze pot fi pompate separat. 39

Stocul de acid se menține prin deviația momentană a întregului ciclu printr-un tub de măsurare folosind un ventil cu trei căi. Materialul captat se depune în câteva secunde, formând două straturi. Procentul volumetric al stratului de acid și al stratului de hidrocarbura se utilizează apoi împreună cu citirea de pe Dopplermetru, pentru a estima debitele volumetrice de circulație ale ambelor faze. 41  
43  
45

# RO 125600 B1

1 DP (presiune mai mare la vârful sau la intrarea în reactor) se menține între 0 și 3 psi  
 (între 0 și 20,68 kPa), prin manipularea debitelor de circulație și a bilanțului termic din unitate.  
 3 Diferitele umpluturi, de regulă, necesită diferite debite de vapori și de lichid pentru a se  
 încălca la aceeași DP. Cel mai adesea, contribuie căldura ambientă, iar căldura de reacție  
 5 asigură încălzirea adecvată cu vapori (în majoritate  $iC_4$ ).

Datorită restricțiilor de răcire, cu fracția de alimentare poate fi introdus aproximativ  
 7 1...3 lbs/h (0,45...1,36 Kg/h)  $iC_4$  lichid suplimentar, în vederea unei reglări a răcirii. Acest  
 exces de  $iC_4$  este relativ mic și nu afectează semnificativ raportul  $iC_4$ /Olefină deoarece  
 9 debitele de circulație ale hidrocarburii sunt, de regulă, de ordinul 100...200 lb/h  
 (45,36...90,72 Kg/h). Debitul de circulație a hidrocarburii și compoziția domină rapoartele  
 11 dintre  $iC_4$  și orice altceva.

## Condiții de operare uzuale pentru alchilarea $C_4$ în exemple

Materia primă olefinică	$C_4$
Olefină introdusă - lb/h (Kg/h)	0,25...0,50 (0,1134...0,2268)
Alchil la ieșire - lb/h (Kg/h)	0,50...1,2 (0,2268...0,5443)
Rxn Temperatura la ieșire - °F (°C)	50...60 (10...15,55)
Rxn Psig (KPa) la ieșire	6...16 (41,36...110,31)
Scăderea de presiune - Psi (kPa)	0,5...3,0 (3,44...20,68)
Debit reciclu:	
Faza acidă - L/min	0,3...1
Faza HC - L/min	1...3
% greut. $iC_4$ în reciclul HC	75...45
% greut. $H_2SO_4$ în acidul epuizat	83...89
% greut. $H_2O$ în acidul epuizat	2...4
Adăugarea de acid proaspăt - lb/gal (Kg/L) alchil	0,3...0,5 (0,036...0,06)
Tipul umpluturii	1 sau 2 - vezi notele
Înălțimea umpluturii în ft. (m)	10...15 (3,048...4,572)
Densitatea umpluturii lb/ft (Kg/m <sup>3</sup> )	5...14 (80,09...224,25)

Note:

1) Umplutura de tip 1 este sârmă 304 ss, cu diametrul 0,011 inch (0,2794 mm) co-împletită cu fibră de sticlă multifilamentară de 400 denier la fiecare al doilea ochi.

2) Umplutura de tip 2 este sârmă din aliaj 20 cu diametru de 0,011 inch (0,2794 mm) co-împletită cu fir de polipropilenă multifilamentară de 800 denier la fiecare al doilea ochi.

## Exemplul 1.

Olefine $C_4$ de rafinare folosite ca materie primă la laborator	iB scăzut	38% iB în totalul de olefine
metan	0,02	0,00
etan	0,00	0,00

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

Olefine C <sub>4</sub> de rafinărie folosite ca materie primă la laborator	iB scăzut	38% iB în totalul de olefine			1
etenă	0,00	0,00			3
propan	0,77	0,41			5
propenă	0,14	0,16			
propină	0,02	0,00			7
propadienă	0,01	0,02			
izo-butan	23,91	47,50			9
izo-butenă	0,90	15,90			
1-butenă	20,02	10,49			11
1,3-butadienă	0,02	0,19			
n-butan	22,63	10,79			13
t-2-butenă	18,05	7,93			
2,2-dm propan	0,09	0,00			15
1-butină	0,00	0,01			
m-ciclopropan	0,03	0,03			17
c-2-butenă	12,09	5,43			
1,2-butadienă	0,00	0,01			19
3M-1-butenă	0,26	0,04			
izo-pentan	0,98	0,02			21
1-pentenă	0,06	0,82			
2M-1-butenă	0,01	0,01			23
n-pentan	0,01	0,03			
t-2-pentenă	0,00	0,08			25
c-2-pentenă	0,00	0,00			
t-3-pentadienă	0,00	0,08			27
c-1,3-pentadienă	0,00	0,00			
necunoscute	0,01	0,08			29
	100	100			
<i>Compararea alchilatului de rafinărie cu rezultatele de laborator folosind materie primă C<sub>4</sub> similară cu iB scăzut</i>					31
	Instalația A	Instalația B	Laborator 1	Laborator 2	33
iC5	6,27	2,70	2,51	2,78	

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

Compararea alchilatului de rafinărie cu rezultatele de laborator folosind materie primă C <sub>4</sub> similară cu iB scăzut					
	Instalația A	Instalația B	Laborator 1	Laborator 2	
2,3-dmb	4,05	2,84	2,80	3,02	
C6	1,63	1,19	1,00	1,15	
2,2,3-tmb	0,20	0,17	0,18	0,19	
C7	7,17	5,55	4,35	4,35	
TMC8	53,88	61,76	66,84	66,93	
DMC8	12,27	12,47	12,69	12,44	
TMC9	5,04	4,22	2,89	2,74	
DMC9	0,57	1,01	0,29	0,18	
TMC10	1,14	0,91	0,70	0,64	
necunoscute C10	0,51	0,54	0,29	0,29	
TMC11	0,99	0,77	0,69	0,71	
necunoscute C11	1,09	0,02	0,00	0,00	
C12	4,37	1,71	4,72	4,60	
C13	0,00	1,58	0,00	0,00	
C14	0,03	1,57	0,05	0,00	
C15	0,00	0,13	0,00	0,00	
HV	0,05	0,04	0,00	0,00	
neidentificate	0,74	0,83	0,00	0,00	
suma	100,00	100,00	100,00	100,00	
MM medie	113,4	116,0	114,9	114,6	
indice de brom	<1	<1	<1	<1	
sulf total, ppm	<10	<10	<10	<10	
%TM total	61,05	67,66	71,12	71,01	
TM C8/DM C8 (raport)	4,39	4,95	5,27	5,38	
TM C9/DM C9 (raport)	8,85	4,19	10,08	15,57	
Analiza purjei					
		% în greutate			
hidrogen		0,000			
oxigen		0,124			
azot		3,877			

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

Analiza purjei		
	% în greutate	
metan	0,019	
monoxid de carbon	0,000	
dioxid de carbon	0,000	
etan	0,000	
etenă	0,000	
etină	0,000	
propan	1,066	
propenă	0,000	
propadienă	0,000	
izo-butan	81,233	
izo-butenă	0,021	
1-butenă	0,000	
1,3-butadienă	0,031	
n-butan	3,398	
t-2-butenă	0,000	
m-ciclopropan	0,000	
c-2-butenă	0,000	
izo-pentan	0,968	
1-pentenă	0,000	
n-pentan	0,000	
C5 +	0,391	

## Exemplul 2. Efectul izobutilenei (iB) asupra calității produsului alchilat

			Lab. 1
	100% iB	38% iB	iB scăzut
iC5	3,66	3,97	2,78
2,3-dmb	3,60	3,56	3,02
C6	1,42	0,52	1,15
2,2,3-tmb	0,40	0,23	0,19
C7	5,27	5,08	4,35

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

1

3

5

7

9

11

13

15

17

19

21

23

25

27

29

31

33

			Lab. 1
	100% iB	38% iB	iB scăzut
TMC8	50,79	56,95	66,93
DMC8	11,77	12,64	12,44
TMC9	6,07	4,22	2,74
DMC9	0,58	0,45	0,18
TMC10	2,06	1,33	0,64
neidentificate C10	1,14	0,67	0,29
TMC11	2,54	1,28	0,71
neidentificate C11	1,00	0,00	0,00
C12	8,30	8,99	4,60
C13	0,07	0,00	0,00
C14	0,28	0,14	0,00
C15	0,12	0,00	0,00
HV	0,38	0,00	0,00
neidentificate	0,54	0,00	0,00
suma	100,00	100,00	100,00
MM medie	119,1	117,3	114,9
Indice de brom	~1	<1	<1
Sulf total, ppm	<10	<10	<10
TOTAL %TM	61,46	63,77	71,12
TM C8/DM C8	4,31	4,51	5,27
TM C9/DM C9	10,51	9,34	10,08

### Exemplul 3. Alchilare propilenă + iC<sub>4</sub>

Probă	Produs
propan	0,01
izo-butan	9,25
n-butan	0,32
izo-pentan	0,97
n-pentan	0,00
2,3-dm butan	2,07

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

Probă	Produs	
2M-pentan	0,30	3
3M-pentan	0,14	
<i>n</i> -hexan	0,00	5
2,4-dm pentan	15,59	
2,2,3-tm butan	0,04	7
3,3-dm pentan	0,01	
ciclohexan	0,00	9
2M-hexan	0,34	
2,3-dm pentan	48,97	11
1,1-dm ciclopentan	0,00	
3M-hexan	0,35	13
2,2,4-tm pentan	3,42	
<i>n</i> -heptan	0,00	15
2,5-dm hexan	0,37	
2,4-dm hexan	0,56	17
2,3,4-tm pentan	1,52	
2,3,3-tm pentan	1,21	19
2,3-dm hexan	0,64	
2,2,5-tm hexan	0,68	21
2,3,4-tm hexan	0,13	
2,2-dm heptan	0,01	23
2,4-dm heptan	0,03	
2,6-dm heptan	0,03	25
2,2,4-tm-heptan	1,83	
3,3,5-tm-heptan	1,70	27
2,3,6-tm-heptan	1,16	
2,3,5-tm-heptan	0,16	29
tm-heptan	1,00	
2,2,6-trimetiloctan	2,32	31
C8	0,20	

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

Probă	Produs
C9	0,20
C10	0,98
C11	1,62
C12	1,73
C13	0,09
C14	0,05
C15	0,01
neidentificate	0,01
componente grele	0,00
	100,00

## Exemplul 4. Produs de alchilare izobutan + 1-pentenă

	% în greutate
C5	5,03
2,3-dmb	0,74
C6	0,35
DMC7	1,14
C7	0,17
TMC8	22,26
DMC8	3,70
TMC9	52,40
DMC9	6,72
TMC10	1,51
neidentificate C10	0,56
TMC11	0,16
neidentificate C11	0,38
C12	3,68
C13	0,33
C14	0,11
C15	0,08
HV	0,03



# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

	% în greutate
neidentificate	0,63
	100,00
MM medie	123,2
MM scontată	128
olefină alimentată #/hr	0,25
produs alchilat #/hr	0,47

**Exemplul 5.** Produsul de oligomerizare din materia primă C<sub>4</sub> cu 38% iB în totalul de olefine

(Acest produs s-a folosit, la rândul lui, ca materie primă olefinică în unitatea de alchilare de laborator.)

izo-butan	48,8
izo-butenă + 1-butenă	1,6
n-butan	11,2
t-2-butenă	14,3
c-2-butenă	6,5
izo-pentan	1,0
t-2-pentenă	0,1
neidentificate	1,5
2,4,4-tm-1-pentenă	4,7
2,4,4-tm-2-pentenă	1,3
alte C8	3,4
C12 totale	4,4
C16 totale	1,2

*Efectul oligomerizării asupra produșilor alchil folosind materie primă C<sub>4</sub> cu 38% iB din totalul de olefine*

	înainte	după
iC5	3,97	2,39
2,3-dmb	3,56	2,87
C6	0,52	1,17
2,2,3-tmb	0,23	0,20
C7	5,08	4,95

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

	înainte	după	
3	TMC8	56,95	58,34
	DMC8	12,64	12,80
5	TMC9	4,22	4,15
	DMC9	0,45	0,35
7	TMC10	1,33	1,29
	neidentificate C10	0,67	0,57
9	TMC11	1,28	1,41
	neidentificate C11	0,00	0,00
11	C12	8,99	9,41
	C13	0,00	0,00
13	C14	0,14	0,11
	C15	0,00	0,00
15	HV	0,00	0,00
	neidentificate	0,00	0,00
17	suma	100,00	100,00
	MM medie	113,8	115,1
19	Indice de brom	<1	<1
	Sulf total, ppm	<10	<10
21	Total % TM	63,77	65,19
	TM C8/DM C8	4,51	4,56
23	TM C9/DM C9	9,34	11,75
Condiții de operare			
25	Olefină introdusă, lb/h (Kg/h)	0,25 (0,11)	0,25 (0,11)
	Alchil evacuat, lb/h (Kg/h)	0,53 (0,24)	0,53 (0,24)
27	Rxn temp. la ieșire, °F (°C)	52,0 (11,11)	52,2 (11,22)
	Rxn Psig (kPa) la evacuare	12,2 (84,11)	11,8 (81,35)
29	DP-psi (kPa)	~1 (6,89)	~1 (6,89)
Debit de reciclu:			
31	faza acidă, L/min	1,0	1,0
	faza HC, L/min	2,6	2,6

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

	înainte	după	1
%	69	67	3
iC <sub>4</sub> în reciclul HC			
Tipul umpluturii	2	2	5
înălțimea umpluturii, ft (m)	15 (4,57)	15 (4,57)	
densitatea umpluturii, lb/ft <sup>3</sup> (Kg/m <sup>3</sup> )	7 (112,12)	7 (112,12)	7

## Exemplul 6. Calitatea alchilatului din izobutenă+izobutan sau oligomeri ai iB+iC<sub>4</sub>

	iB	DIB	TIB	
IC5	3,66	3,97	3,41	11
2,3-dmb	3,60	3,70	3,18	
C6	1,42	1,36	1,53	13
2,2,3-tmb	0,40	0,38	0,27	
C7	5,27	4,96	6,39	15
TMC8	50,79	47,93	38,35	
DMC8	11,77	8,92	12,91	17
TMC9	6,07	6,60	10,31	
DMC9	0,58	0,81	1,10	19
TMC10	2,06	3,09	3,29	
neidentificate C10	1,14	1,18	1,35	21
TMC11	2,54	2,53	2,72	
neidentificate C11	1,00	1,79	0,00	23
C12	8,30	10,51	14,97	
C13	0,07	0,31	0,07	25
C14	0,28	1,47	0,14	
C15	0,12	0,29	0,00	27
HV	0,38	0,19	0,00	
neidentificate	0,54	0,01	0,00	29
Suma	100,00	100,00	100,00	
MM medie	119,1	122,1	122,9	31
Indice de brom	~1	~1	~1	
Sulf total, ppm	<10	<10	<10	33
TOTAL %TM	61,46	60,15	54,67	

# RO 125600 B1

Tabel (continuare)

1

3

5

7

9

11

13

15

17

19

	iB	DIB	TIB
TMC8/DMC8	4,31	5,37	2,97
TM C9/DM C9	10,51	8,15	9,37
Condiții operare:			
Alimentare olefină	iB	DIB	TIB+
Olefină introdusă - lb/h (Kg/h)	0,25 (0,11)	0,40 (0,18)	0,25 (0,11)
Alchil evacuat - lb/h (Kg/h)	0,49 (0,22)	0,78 (0,35)	0,48 (0,21)
Rxn Temp. ieșire - °F (°C)	52 (11,11)	51,6 (10,88)	51,7 (10,94)
Rxn psig (kPa) la ieșire	13 (89,63)	13,5 (93,08)	5,7 (39,3)
DP - psi (kPa)	2,5 (17,23)	1,1 (7,58)	~1 (~6,89)
Debit reciclu:			
Faza acidă- L/min	0,8	0,5	1,0
Faza HC - L/min	1,8	1,4	3,0
%	73	76	45
iC <sub>4</sub> în reciclu HC			
Tipul umpluturii	1	1	2
Înălțimea umpluturii în ft. (m)	10 (3,04)	10 (3,04)	15 (4,57)
Densitatea umpluturii lb/ft <sup>3</sup> (Kg/m <sup>3</sup> )	6 (96,11)	6 (96,11)	7 (112,12)

21

23

25

**Exemplul 7.** MM scontată în funcție de MM reală a produsului de alchilare și consumul de moli de iC<sub>4</sub> cu diferite olefine (de exemplu, teoretic 1 mol de olefină C<sub>6</sub> trebuie să reacționeze cu 1 mol de iC<sub>4</sub> pentru a forma un alchilat C<sub>10</sub>; MM=142). Rezultatele indică depolimerizare care generează olefine cu MM mai mare și mai mică, care se combină cu iC<sub>4</sub> suplimentar.

27

Consumul de moli iC<sub>4</sub> per mol de MM medie a produsului olefină alimentată

29

31

Olefină	Scontat	Real	Scontat	Real
1-Hexenă	1,0	1,2	142	129
1-Octenă	1,0	1,4	170	135
Diizobutilenă	1,0	1,8	170	122
Triizobutilenă+	1,0	2,6	226	123

# RO 125600 B1

## Exemplul 8. Produsul de alchilare izobutan+1-pentenă

	%, greutate	
IC5	5,03	3
2,3-dmb	0,74	
C6	0,35	5
DMC7	1,14	
C7	0,17	7
TMC8	22,26	
DMC8	3,70	9
TMC9	52,40	
DMC9	6,72	11
TMC10	1,51	
neidentificate C10	0,56	13
TMC11	0,16	
neidentificate C11	0,38	15
C12	3,68	
C13	0,33	17
C14	0,11	
C15	0,08	19
HV	0,03	
neidentificate	0,63	21
	100,00	
MM medie	123,2	23
MM scontată	128	
olefină introdusă #/h	0,25	25
produs alchil #/h	0,47	

# RO 125600 B1

## Revendicări

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31  
33  
35  
37  
39  
41  
43  
45  
47

1. Procedeul de obținere a unui alchilat, care cuprinde contactarea unui flux cuprinzând olefine normale și terțiare, cu un catalizator acid pe bază de rășină cationică, în condiții de oligomerizare, pentru a reacționa în mod preferențial o porțiune a olefinelor terțiare cu ele însele, pentru a forma oligomeri, și alimentarea respectivilor oligomeri și a unui izoalcan într-o zonă de alchilare în condiții de alchilare în prezența unui catalizator de alchilare acid în flux descendent paralel, în condiții de temperatură și presiune în care să se mențină respectivul sistem lichid la aproximativ punctul său de fierbere în zona de reacție, echipată cu un dispersor care cuprinde elemente de contactare lichid-lichid, pentru a disocia respectivul oligomer în constituentele sale olefinice, și pentru a reacționa respectivele constituente olefinice cu respectivul izoalcan, pentru a realiza un produs de alchilare ce cuprinde alchilatul respectivelor olefine terțiare și a respectivului izoalcan.

2. Procedeul conform revendicării 1, în care respectivul flux cuprinde o fracțiune naftă ușoară C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, o fracțiune C<sub>4</sub> sau o fracțiune C<sub>5</sub>.

3. Procedeul conform revendicării 2, în care respectivul flux cuprinde izobutenă.

4. Procedeul conform revendicării 2, în care respectivul flux cuprinde izoamilene.

5. Procedeul conform revendicărilor 1 și 2, în care respectivul izoalcan cuprinde izobutan, izopentan sau amestecuri ale acestora.

6. Procedeul conform revendicărilor 1...3, în care respectivul izoalcan cuprinde izobutan, izopentan sau amestecuri ale acestora.

7. Procedeul conform revendicărilor 1...4, în care respectivul izoalcan cuprinde izobutan, izopentan sau amestecuri ale acestora.

8. Procedeul conform revendicărilor 1 și 2, în care catalizatorul de alchilare acid cuprinde acid sulfuric.

9. Procedeul conform revendicărilor 1...8, în care respectiva alchilare este efectuată la o temperatură cuprinsă între circa -17°C și 93°C, și o presiune cuprinsă între circa 50,7 kPa și 5066 kPa.

10. Procedeul conform revendicărilor 1 și 2, în care respectivul catalizator de alchilare acid cuprinde HF.

11. Procedeul conform revendicărilor 1 și 2, în care respectiva olefină terțiară cuprinde izobutenă, izopentenă sau amestecuri ale acestora, respectivul izoalcan cuprinde izobutan, izopentan sau amestecuri ale acestora, respectivul catalizator acid de alchilare este acid sulfuric, și respectiva alchilare este efectuată la o temperatură cuprinsă între circa -17°C și 93°C, și la o presiune cuprinsă între 50,7 kPa și 5066 kPa.

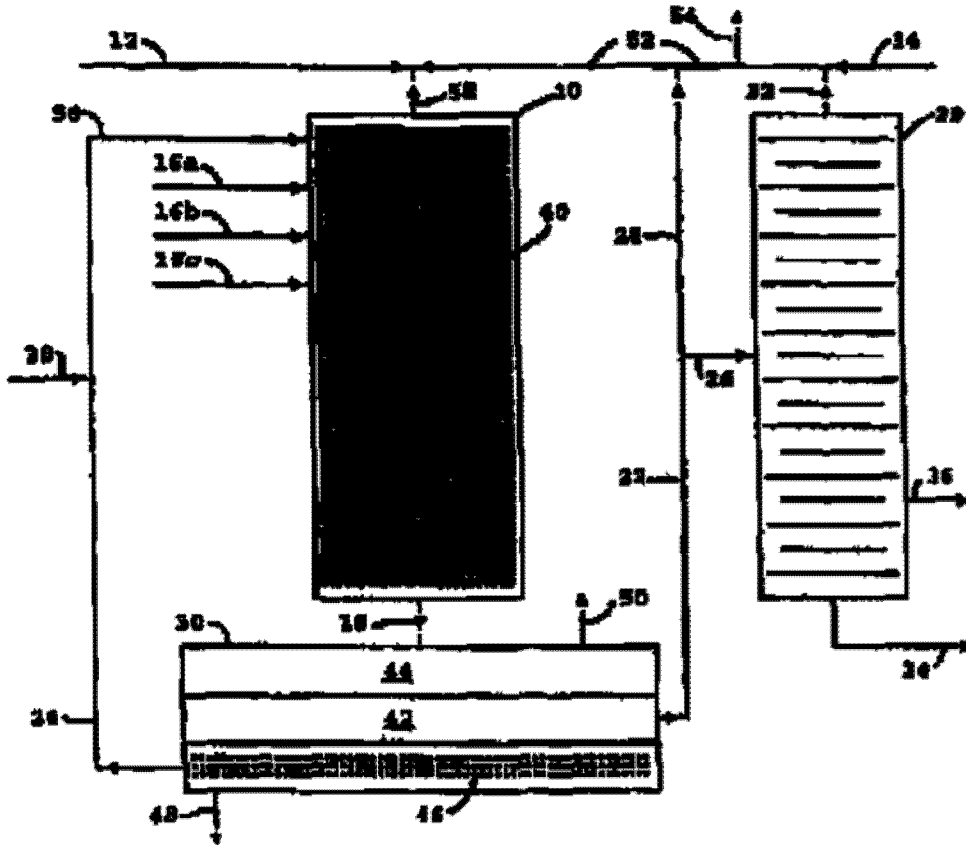
12. Procedeul conform revendicării 11, în care respectivul produs de alchilare cuprinde izooctan.

13. Procedeul de obținere a unui alchilat care cuprinde etape de reacționare a olefinelor cu ele însele, pentru a forma oligomeri, și contactarea produsului de oligomerizare cu un alcan, în prezența unui catalizator de alchilare în flux descendent paralel, în astfel de condiții de temperatură și presiune, încât să se mențină respectivul sistem lichid la aproximativ punctul său de fierbere, într-o zonă de reacție echipată cu un dispersor care cuprinde elemente de contactare lichid-lichid, pentru a disocia respectivul produs de oligomerizare în olefinele sale constituente, și pentru a reacționa cu respectivul alcan, pentru a produce respectivul alchilat.

14. Procedeul conform revendicării 13, în care respectivul catalizator de alchilare este acid sulfuric.

# RO 125600 B1

15. Procedeu conform revendicării 13, în care respectivul catalizator de alchilare este acid fluorhidric.	1
16. Procedeu conform revendicării 13, în care produsul de oligomerizare este în fază de vapori, alcanul este în fază lichidă și catalizatorul de alchilare este în fază lichidă.	3
17. Procedeu conform revendicării 13, în care produsul de oligomerizare este în fază lichidă, alcanul este în fază de vapori și catalizatorul de alchilare este în fază lichidă.	5
18. Procedeu conform revendicării 13, în care catalizatorul de alchilare este în fază solidă.	7
19. Procedeu conform revendicării 13, în care catalizatorul de alchilare este în fază de vapori.	9
20. Procedeu conform revendicării 13, în care respectivele olefine cuprind olefine $C_2 \dots C_{16}$ .	11
21. Procedeu conform revendicării 20, în care respectivele olefine cuprind olefine terțiare $C_2 \dots C_{16}$ .	13
22. Procedeu conform revendicării 13, în care respectivii alcani cuprind izoalcani.	15
23. Procedeu de obținere a unui alchilat care cuprinde etape de reacție a olefinelor terțiare $C_2 \dots C_{16}$ cu ele însele, pentru a forma oligomeri, și contactare a produsului de oligomerizare cu un izoalcan, în prezența unui catalizator de alchilare acid, în flux descendent paralel, în astfel de condiții de temperatură și presiune, încât respectivul sistem lichid să se mențină la aproximativ punctul său de fierbere printr-o zonă de reacție echipată cu un dispensor ce conține elemente de contactare lichid-lichid, pentru a disocia respectivul produs de oligomerizare în olefinele sale constituente, ce reacționează cu respectivul izoalcan pentru a forma alchilat.	17 19 21 23



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 583/2012