



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotarârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată  
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **94-01458**

(22) Data de depozit: **01.09.1994**

(30) Prioritate: **09.09.1993 US 08118,311;**

(41) Data publicării cererii:  
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:  
**28.02.2000** BOPI nr. **2/2000**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:  
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:  
Nr.

(62) Divizată din cererea:  
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr.

(87) Publicare internațională:  
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 5196612; 5243102**

(71) Solicitant: **CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY, PASEDNA, US;**

(73) Titular: **CHEMICAL RESEARCH & LICENSING COMPANY, PASEDNA, US;**

(72) Inventatori: **HICKEY THOMAS P., HOUSTON, US; ADAMS JOHN R., HOUSTON, US;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER  
TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ETERULUI TERȚ-AMIL  
METILIC ȘI REACTOR CU COLOANĂ DE DISTILARE  
PENTRU REALIZAREA ACESTUIA**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a eterului *terț*-amil metilic și la un reactor pentru realizarea acestuia. Procedeu prevede alimentarea unui flux de nafta ușor, conținând izoamilene, într-un reactor cu coloană de distilare și a unui flux de hidrogen, încălzirea la fierbere a fluxului nafta pentru îndepărtarea fracțiilor grele, trecerea fracției C<sub>5</sub> în prima zonă de distilare unde are loc purificarea acesteia de contaminanți cu sulf, și formarea a unui azeotrop metanol / C<sub>5</sub> prin alimentarea fluxului metanol deasupra primei zone de distilare, și în final, încălzirea azeotropului metanol / C<sub>5</sub> în a doua zonă de distilare unde se produce eterificarea și se îndepărtează reactanții nereacționați care se captează și contaminanții care se elimină. Reactorul este constituit dintr-un recipient cilindric, vertical, în care este dispusă o structură de distilare inertă (20), o primă zonă de distilare (7) în care este conținut un catalizator de hidrogenare și o a doua zonă de distilare (12) în care este conținut catalizatorul de eterificare.

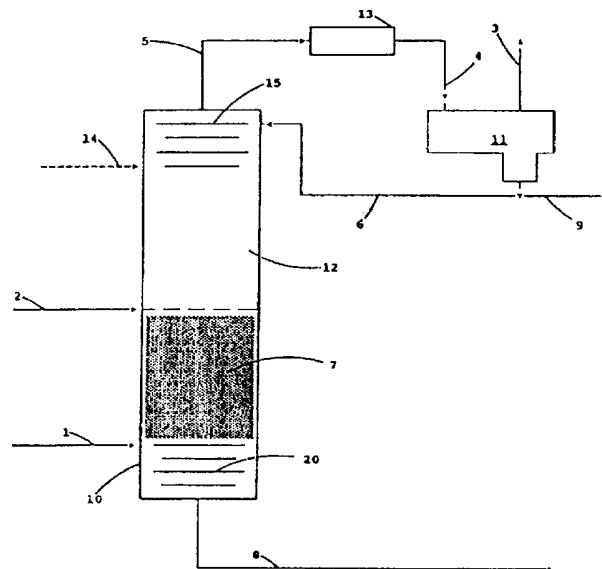


Fig. 1

Revendicări: 6  
Figuri: 1

RO 115417 B1



# RO 115417 B1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a eterului *terț*-amil metilic și la un reactor cu coloană de distilare pentru realizarea acestuia.

5 După cum se știe, fracția C<sub>5</sub> de rafinare este importantă ca stoc de amestecare a benzinei sau ca sursă pentru formarea unui eter prin reacție cu alcoolii inferiori. Eterul amil metilic terțiar (TAME) este utilizat în rafinării ca urmare a recentului document aprobat privind "Aerul Curat", care stabilește anumite noi limite ale compoziției benzinei. Unele dintre aceste cerințe (1) se referă la: includerea unei anumite cantități de "oxigenați", precum eterul metil butilic terțiar (MTBE), TAME sau etanol, (2) reducerea cantității de olefine în benzină și (3) reducerea presiunii de vapori (a volatilității).

10 În majoritatea fracțiilor C<sub>5</sub>, izoamilena necesară producerii TAME este frecvent întâlnită în mici cantități, de exemplu la mai puțin de 15%, întrucât există alți izomeri ai olefinelor C<sub>5</sub> și suficiente diene și acetilene pentru inhibarea procesului de sterificare.

15 În acest context, este cunoscută obținerea carburanților (**EP 0455029**) cu cifră octanică redusă și a carburanților ce includ alchil *terț*-alchil-eter, prin reacția hidrocarburilor în fază gazoasă ce conțin olefine *terț*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> adiționate la hidrocarburi saturate sau hidrocarburi nesaturate olefinice, diolefinice sau acetilenice cu același punct de fierbere, în prezența unui sau mai mulți alcanoli C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> în cantitate de 0,5...5 moli/mol de *terț*-olefină(e) și hidrogenare catalitică la presiunea de 12 la 80 bar și temperatura de 60...180°C.

20 În publicația **WO 93/19032** este descris un procedeu de preparare a eterilor metilic terțiar. Materia primă, hidrocarburile se introduc într-un reactor catalitic de distilare unde izo-olefinele, mai ales cele cu C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>, se supun reacției cu metanolul, în prezența unei rășini schimbătoare de cationi, pentru obținerea eterilor metilici terțiar, după care atât produsul de reacție conținând eterii, cât și reziduurile, se evacuează din sistem.

25 Problema pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea condițiilor și realizarea mijloacelor necesare obținerii eterului *terț*-amil metilic, prin reacția metanolului cu izoamilene în care contaminanții să fie îndepărtați din sistem înainte de începerea eterificării.

Procedeul de obținere a eterului *terț*-amil metilic, conform invenției, prevede:

- 30 - alimentarea unui flux de nafta ușor, cracat, conținând izoamilene într-un reactor cu coloană de distilare;
- 35 - alimentarea concomitentă în reactor, în amestec cu fluxul de nafta sau nu, a unui flux de hidrogen, în raport molar de 1:1, de preferință de 2:1, față de diolefine și acetilene;
- 40 - încălzirea la fierbere a fluxului de nafta, pentru separarea fracției C<sub>6</sub> și a compușilor care fierb mai greu, și trecerea fracției C<sub>5</sub> impurificată cu mercaptani și alți contaminanți, în prima zonă de distilare a reactorului,
- purificarea și separarea fracției C<sub>5</sub>, în prima zonă de distilare a reactorului, în care au loc concomitent:
  - 45 - reacția mercaptanilor conținuți în fracția C<sub>5</sub> adusă la fierbere, cu o parte din diolefinele conținute în aceasta, pentru obținerea de sulfuri, având domeniul de temperaturi de fierbere, superior fracțiunii C<sub>5</sub>, la fierbere,
  - reacția diolefinelor remanente și a acetilenelor conținute în fracțiunea C<sub>5</sub>, la fierbere, cu o parte din hidrogenul alimentat în reactor,

## RO 115417 B1

- separarea de sulfuri, a fracțiunii  $C_5$  la fierbere, prin distilare fracționată, 50
  - alimentarea cu un flux prestabilit, în reactor, deasupra primei zone de distilare, a metanolului, pentru formarea în prima zonă de distilare a unui azotrop metanol/ $C_5$ , având un punct de fierbere mai coborât decât fracțiunea  $C_5$ , la fierbere,
    - încălzirea la fierbere a azeotropului metanol/ $C_5$  în a doua zonă de distilare a reactorului, în care o parte din izoamilene reacționează cu o parte din alcoolul metilic, ambele menținute în azeotrop, pentru formarea eterului *terț* amilmetilic, care se evacuează și se stochează, 55
    - îndepărtarea din reactor a:
      - fracției  $C_5$ , hidrogenului și metanolului, nereacționați, ca volatile, care se captează, 60
      - fracțiilor  $C_6$ , și mai grele, a sulfurilor și a compușilor cu azot, rezultate din proces, ca reziduuri, care se elimină.
- Reactorul cu coloană de distilare, pentru realizarea procedurii, conform invenției, cuprinde:
- o primă structură de distilare inertă, dispusă la partea inferioară a recipientului cilindric; 65
  - o primă zonă de distilare, ce alcătuiește o primă structură de distilare catalitică, în care este conținut un catalizator de hidrogenare și care este dispusă deasupra structurii de distilare inertă, și
  - o a doua zonă de distilare, ce alcătuiește o a doua structură de distilare catalitică, în care este menținut un catalizator de eterificare și care este dispusă deasupra primei zone de distilare catalitică. 70
- Invenția de față prezintă următoarele avantaje:
- Procedul, conform invenției, se desfășoară într-un singur reactor cu coloană de distilare. 75
  - Contaminanții de tipul diolefinelor, acetilenilor, mercaptanilor și nitrililor sunt evacuați din proces înainte de eterificare.
  - Debitul prelevat din coloana conținând eter este corespunzător pentru a fi utilizat ca stoc de amestecare pentru octan, fără tratament ulterior.
- În continuare se prezintă invenția în detaliu, cu referire și la figură, care reprezintă schematic o vedere în secțiune a reactorului conform invenției. 80
- Invenția se referă la un reactor cu o singură coloană de distilare, prin care se alimentează un debit de nafta ușor cracat pentru obținerea eterului amil metilic terțiar. Reactorul, coloana de distilare acționează ca un separator de pentan, fiind îndepărtate fracțiile  $C_6$  și mai grele, în același timp având loc o separare azeotropică a nitrililor din fracția  $C_5$  prin alimentarea metanolului. Straturile necesare cu structură catalitică de distilare sunt astfel dispuse ca să permită realizarea tuturor reacțiilor dorite. Un prim strat asigură reacția selectivă unor diolefine cu mercaptanii pentru activarea fracțiilor mai grele, care apoi se pot îndepărta ca reziduuri și  $C_6$  și se hidrogenează selectiv diolefinele în flux, iar cel de-al doilea strat are funcția de eterificare. 85
- Procedul în varianta de obținere a eterului *terț* amil metilic include următoarele: 90
- (a) alimentarea unui prim flux conținând un nafta ușor cracat în reactorul cu coloană de distilare, care cuprinde o secțiune de separare și o primă zonă de reacție de distilare, conținând un catalizator de hidrogenare sub formă de structură de distilare catalitică, și o a doua zonă de reacție de distilare conținând o rășină acidă 95

## RO 115417 B1

schimbătoare de ioni (cationi), sub forma unei structuri de distilare catalitică;

100 (b) alimentarea concomitentă a unui flux secundar conținând hidrogen și a unui al treilea debit care conține metanol către numitul reactor cu coloană de distilare;

(c) separarea fracțiilor  $C_6$  și a celor cu puncte de fierbere ridicate din numitul nafta ușor cracat în numita secțiune de separare, concomitent cu fierberea fracției  $C_5$  în numita primă zonă de reacție de distilare;

105 (d) concomitent, în numita primă zonă de reacție de distilare:

(i) îndepărtarea compușilor cu sulf, care sunt în primul rând mercaptani, prin reacția acestor mercaptani în cadrul numitei fracțiuni  $C_5$ , la fierbere, cu o porțiune din diolefinele conținute în masa numitei fracțiuni  $C_5$ , la fierbere, pentru producerea sulfurilor care prezintă domenii ale temperaturilor de fierbere mai mari decât numita fracție  $C_5$ ,

110 (ii) reacția diolefinelor remanente și a oricăror acetilene conținute în fracția  $C_5$  la fierbere cu o parte din hidrogen, pentru a diminua nesaturarea și izomerizarea unei părți a izoolefinelor; și

115 (iii) formarea unui azeotrop  $C_5$ -metanol și fierberea numitului azeotrop în numita zonă de reacție secundară de distilare, pentru separarea numitelor sulfuri și a oricăror compuși conținând azot, conținuți în numita fracțiune  $C_5$ , prin distilare fracționată;

(e) concomitent, în numita zonă de reacție de distilare secundară are loc:

120 (i) reacția izoamilenelor conținute în azeotrop cu metanolul conținut în azeotrop, pentru formarea eterului amil metilic terțiar și

(ii) separarea eterului amil metilic terțiar de fracțiile  $C_5$  nereacționate și metanol prin distilare fracționată;

(f) îndepărtarea fracțiilor  $C_5$  nereacționate din reactorul cu coloană de distilare, ca volatile; și

125 (g) îndepărtarea fracțiunii  $C_6$  și mai grele, a eterului amil metilic terțiar, a sulfurilor și a compușilor cu azot din numitul reactor cu coloană de distilare, ca reziduuri.

Constituenții care fierb mai greu, din faza de la punctul (c) de mai sus, includ TAME, sulfuri și nitrili care părăsesc ultimele coloana reactorului, în reziduu.

130 Francțiile  $C_5$  din alimentarea fluxului inițial brut conținute într-o singură fracție "nafta ușor" care poate conține orice compus  $C_5$  până la  $C_8$  și chiar fracții mai grele. Acest amestec poate conține de regulă 150 până la 200 de componente. Fluxurile amestecate de rafinărie conțin adeseori un larg spectru de compuși olefinici. Acest lucru este cu deosebire valabil, în cazul produșilor proveniți atât din procesele de cracare catalitică, cât și din cracarea termică. Debitele de rafinărie se separă, de  
135 obicei, prin distilare fracționată și din cauză că ei conțin adesea compuși cu puncte de fierbere foarte apropiate, astfel de separări nu sunt precise. De exemplu, un debit  $C_5$  poate conține fracții până la  $C_8$ . Acești constituenți pot fi saturați (alcani), nesaturați (*mono*-olefine) sau *poli*-nesaturați (diolefine). În plus, componentii pot fi oricare sau toți izomerii diverși ai compușilor individuali. Astfel de debite conțin, de regulă, 15 până  
140 la 30% greutate izoamilene.

145 Mai mulți constituenți minori (diolefine) din debitul de alimentare vor reacționa lent cu oxigenul în timpul depozitării cu producere de "gume" și alte materiale nedorite. Totuși, acești componenți pot reacționa și rapid în procedeul TAME, formând un material cauciucos, galben, urât mirositor. Din această cauză e de dorit să se elimine acești componenți dacă fracția "nafta ușor" trebuie utilizată exclusiv pentru amestecarea benzinei ca atare sau pentru utilizare în cadrul procedurii conform invenției.

## RO 115417 B1

Astfel de debite de rafinare conțin și mici cantități de compuși cu sulf și azot care trebuie îndepărtați. Compușii cu sulf se găsesc în general în fluxurile de nafta ușor cracat, ca mercaptani care reacționează cu catalizatorul de eterificare și inhibă reacția de eterificare. Îndepărtarea compușilor cu sulf se numește de regulă "odorizare" a fluxului de materiale. Compușii cu azot există, de obicei, ca nitrili care pot hidroliza formând compuși de natură bazică și care pot neutraliza natura acidă a catalizatorului de eterificare. Din acest motiv este de dorit o îndepărtare a mercaptanilor și a nitrililor. 150

Natura compușilor cu sulf prezenți este dependentă, de asemenea, de domeniul de fierbere a distilatului. Într-un nafta ușor (domeniu de fierbere 27,5...62,5°C, compușii cu sulf predominant sunt mercaptanii. Compușii mercaptanici tipici care pot fi găsiți într-un grad mai mare sau mai redus într-un nafta ușor cracat sunt: metil mercaptanul (punct de fierbere 11°C), etil mercaptanul (p.f. x 25°C), *n*-propil mercaptanul (p.f. 38,5°C, izopropil mercaptanul (p.f. 34-35°C, izo-butil mercaptanul (p.f. 47,5°C), *tert*-butil-mercaptanul (p.f.37°C), *n*-butil mercaptanul (p.f. 50°C), *sec*-butil mercaptanul (p.f.50°C), izo-amil mercaptanul /p.f. 62,5°C), *n*-amil mercaptanul (p.f. 65°C, alfaetil butil mercaptanul /p.f.58,5°C), *alfa*- etil propil mercaptanul (p.f.73°C), *n*-hexil mercaptanul (p.f. 76°C, 2-mercapto-hexanul (p.f. 71°C) și 3-mercapto hexanul (p.f. 33,75°C). 160 165

Diolefinele tipice din fracțiunea C<sub>5</sub> la fierbere includ: izoprenul (2-metil bjtadiena-1,3), *cis* și *trans* piperilene (*cis* și *trans* 1,3-pentadiene) și cantități mici de butadiene.

O alimentare corectă în condițiile conform prezentei invenții ar fi o fracție nafta ușor conținând în primul rând hidrocarburi C<sub>5</sub>, conținând la rândul lor normali alcani, normal alcheno, izoalcani, izoalchene și foarte mici cantități de compuși contaminanți, conținând sulf și azot. 170

Se prezintă în continuare un exemplu concret de realizare a invenției.

În reactorul cu coloană de distilare conform invenției, se produc următoarele faze ale procedurii: 175

- eterificarea;
- distilarea compușilor C<sub>5</sub> nereacționați de la eterificare;
- separarea componentelor C<sub>5</sub> de contaminanți nitrilici prin distilarea azeotropă a alcoolului și a fracției C<sub>5</sub>;
- hidrogenarea diolefinelor și a acetilenelor;
- îndepărtarea compușilor cu sulf, incluzând reacția mercaptanilor cu diolefinele;
- izomerizarea izoolefinelor;
- distilarea compușilor C<sub>5</sub> pentru separare de sulfuri;
- distilarea componentelor mai ușori din produsul eteric, pentru separare de compușii C<sub>6</sub> și hidrocarburile mai grele, nitrili și sulfuri. 180 185

Reactorul cu coloana de distilare, conform invenției, este, de regulă, de formă cilindrică **10** orientată vertical. Reactorul este prevăzut cu o intrare **2** pentru metanol, situată lângă capătul inferior al zonei **12** a reactorului. Porțiunea inferioară **20** a reactorului conține structurile interne inerte de distilare ca umpluturi inerte, talere sită, dispozitivele de barbotare și alte asemenea. Secțiunea **20** este secțiunea de separare a fracțiunii C<sub>6</sub> și a materialelor cu punct de fierbere mai ridicat decât fracția C<sub>5</sub> și alte materiale cu punct de fierbere coborât, din nafta cracat ușor. O intrare **1** pentru nafta ușor este prevăzută chiar deasupra secțiunii **20**. Hidrogenul poate fi alimentat separat, dar se livrează de preferință împreună cu nafta ușor. 190

## RO 115417 B1

195 Chiar deasupra secțiunii de separare din coloana **10** este prevăzută o primă zonă de reacție de distilare **7**, care conține catalizator de hidrogenare, formând o primă structură catalitică de distilare. Secțiunea **7** este zona de hidrogenare în care diolefinele și acetilenele sunt hidrogenate selectiv, mercaptanii reacționează cu diolefinele și se produce izomerizarea izoolefinelor. Izomerizarea în condițiile hidrogenării este de tip legătură și are loc o izomerizare foarte redusă a catenei pe parcursul prezentului proces. Sulfurile formate prin reacția mercaptanilor cu diolefinele sunt substanțe cu puncte de fierbere mai înalte decât compușii  $C_5$  și la distilare rămân în partea de jos a coloanei **10** și se elimină cu reziduurile.

200 Hidrogenarea este reacția hidrogenului cu o legătură multiplă carbon- carbon pentru "saturarea" compusului. Această reacție se desfășoară de obicei la presiuni superioare presiunii atmosferice și la temperaturi moderate, folosind un exces de hidrogen deasupra catalizatorului metalic. Printre metalele cunoscute ce constituie catalizatori în reacția de hidrogenare, sunt platina, reniul, cobaltul, molibdenul, nichelul, wolframul și paladiul. În general, în forme comerciale, catalizatorii sunt oxizi ai acestor metale. Oxidul este redus la formă activă fie înainte de utilizare cu un agent de reducere, fie în timpul utilizării de către hidrogenul de reacție. Aceste metale catalizează și alte reacții, cum ar fi mai ales dehidrogenarea la temperaturi ridicate. În plus, ei pot promova reacția compușilor olefinici cu ei înșiși sau cu alte olefine pentru producerea de dimeri sau oligomeri, dacă timpul de reacție este mărit.

215 Hidrogenarea selectivă a hidrocarburilor este un proces cunoscut de un oarecare timp. Peterson și alții au prezentat în "Hidrogenarea selectivă a benzinei de piroliză" în cadrul lucrărilor "Secțiunii pentru Petrol a Societății Americane de Chimie", în septembrie 1962, considerente asupra hidrogenării selective a diolefinelor  $C_4$  și mai înalte. Boitiaux și alții prezintă în lucrare "Cei mai recentți catalizatori de hidrogenare", Hydrocarbon Processing, martie 1985, o vedere de ansamblu a diferitelor utilizări ale catalizatorilor de hidrogenare, incluzând hidrogenarea selectivă, folosind un catalizator bimetalic de hidrogenare în sine cunoscut (brevetat), care este adecvat pentru utilizare în cadrul prezentei invenții.

225 Reacții de interes în prima zonă de distilare 7 sunt:

(1) izopren (2-metil butadienă-1,3) + hidrogen, conduce la 2-metil butenă-1 și 2-metil butenă 2;

(2) *cis*- și *trans* 1,3-pentadiene (*cis* și *trans* piperilene) + hidrogen conduce la pentenă-1 și pentenă-2;

(3) 1,3-butadienă conduce la butenă-1- și butenă-2;

230 (4) 
$$RSH + R_1C=C-C=C-R_2 \xrightarrow[\text{Pd}]{H_2, C^{(R)}_1} R-S-C-C=C-R_2 \text{ și}$$

(5) 3-metil butenă-1 — 2-metil butenă -1/2-metil butenă-2.

235 Un catalizator adecvat pentru hidrogenarea în secțiunea 7 este Pd 0,34% (greutate) pe sfere de  $Al_2O_3$  (alumină) cu granulația de trecere prin sita 0,47...1,25 och/cm<sup>2</sup> livrate de United Catalysts Inc, sub denumirea de G-68C. Proprietățile fizice și chimice tipice ale catalizatorului sunt următoarele:

240	Denumire	G-68C
	Formă	Sferă
	Dimensiunea nominală	(precizată mai sus)
	Pd% (greutate)	0,3 (0,27-0,33)
	Suport	Alumină de înaltă puritate

## RO 115417 B1

Catalizatorul este hidrura de paladiu care se obține în timpul operației. Viteza hidrogenului prin reactor trebuie să fie suficientă pentru a menține catalizatorul în formă activă, deoarece hidrogenul se pierde de la catalizator prin hidrogenare, dar și ținută sub un nivel care poate cauza saturarea (inundarea) coloanei. Această cantitate se înțelege ca fiind "cantitatea eficientă de hidrogen". În general, raportul molar de hidrogen la diolefine și acetilene alimentate la straturile stabilite conform prezentei invenții va fi de cel puțin 1,0 la 1,0, de preferință 2,0 la 1,0.

Alți catalizatori adecvați atât pentru hidrogenare/izomerizare, cât și pentru eterificare, includ o rășină acidă schimbătoare de cationi macroporoasă sau gelatinoasă, în formă  $H^+$ , care a fost încărcată cu un metal din grupele VI, VII sau VIII ale Sistemului periodic al elementelor (după cum este descris în **US 4330679**).

Catalizatorul trebuie să fie de preferință pe suport și plasat în coloană pentru a acționa ca o structură de distilare catalitică. În formă preferată, catalizatorul este conținut într-o structură de plasă de sârmă țesută. Alte structuri recomandate pentru utilizare în prezentul procedeu sunt cele descrise în brevetele **US 4731229** și **5073236** și în brevetul european **0396650**.

Deasupra secțiunii de hidrogenare din coloana **10**, a doua zonă de reacție de distilare **12** conține un catalizator sub formă de rășină acidă schimbătoare de cationi, formând a doua structură de distilare. În această secțiune **12**, izoamilenele sunt aduse în reacție cu metanolul pentru a forma eterul *terț*-amil metilic (TAME), care are punctul de fierbere mai ridicat decât produșii  $C_5$ , care sunt distilați în partea de jos și înlăturați împreună cu compușii  $C_6$  și materialele mai grele printr-un traseu **8**. Zona **12** poate fi dispusă chiar deasupra zonei **7** sau pot exista structuri inerte de distilare de intervenție (neindicate în figură), după cum s-a descris cu referire la zona **20**.

Suplimentar, metanolul și compușii  $C_5$  formează un azeotrop care fierbe mai jos decât compușii  $C_5$  și contaminanții nitrilici. Acest azeotrop ajunge prin fierbere din zona întâi de reacție **7** în zona **12** de reacție de distilare secundară. Izoamilenele din azeotrop reacționează cu metanolul și formează TAME.

În cazul compușilor  $C_5$  azeotropul conține circa 12% (greutate) metanol și punctul de fierbere a azeotropului este cu 2,5 până la 3,75°C sub cel corespunzător compușilor  $C_5$ . Astfel, dacă debitul net al metanolului prin coloană (permițând totuși reacția în coloană) este mai mic decât concentrația azeotropului în distilat, concentrația metanolului în zona reacției de distilare va fi relativ scăzută, circa 1%. Dacă debitul net de metanol prin coloană este mai mare decât al azeotropului, concentrația de metanol va crește (s-a măsurat 60%), până când metanolul este evacuat cu produșii reziduali TAME. Nici unul din aceste cazuri nu este de dorit, deoarece la concentrație coborâtă conversia izoamilenei în TAME este slabă, în timp ce la concentrații mari puritatea TAME este afectată de prezența metanolului în exces. Deci, viteza de alimentare a metanolului este reglată constant pentru a menține cantitatea de metanol din coloană deasupra azeotropului, dar sub nivelul de exces pentru a apărea în reziduuri. Într-o variantă, aceasta se poate ajusta prin alimentarea unei cantități de metanol deasupra patului de catalizator de eterificare, prin traseul **14**.

Azeotropul metanol/ $C_5$ , purificat de compușii cu azot și de sulfuri, este adus la fierbere în secțiunea **12** de eterificaare, care conține un catalizator rășină acidă schimbătoare de cationi sub forma unei structuri de distilare catalitică. Eterificarea se desfășoară în condițiile descrise în brevetul **US 4336407**, în mod uzual. În general, dimensiunea particulelor de rășină este astfel selectată încât se preferă o plasă fină pentru un container de pânză. Un astfel de recipient și structura de distilare

# RO 115417 B1

295 catalitică sunt descrise în brevetul **US 4443559**, respectivul recipient conținând o centură din țesătură de fibră de sticlă cu o multitudine de buzunare care conțin rășina catalizator. Centura este înfășurată cu sârmă separator de picături pentru realizarea structurii de distilare.

300 Metanolul nereacționat, compușii C<sub>5</sub> și hidrogenul sunt evacuate pe la partea superioară printr-o ieșire **5** și trecute printr-un condensat **13**, unde materialele condensabile sunt condensate și apoi colectate printr-un traseu **4** într-un recipient separator **11**. Un al treilea set de structuri inerte de distilare **15** poate să fie opțional poziționat deasupra celei de-a doua zone de reacție de distilare **12**. Necondensabilele ușoare, incluzând hidrogenul, sunt îndepărtate din recipientul **11** printr-un traseu **3**. Lichidul este eliminat din recipientul **11** printr-un traseu **9**, astfel încât o porțiune poate să fie reciclată spre coloana **10** printr-un traseu **6** ca reflux.

305 TAME nu este separat, în general, de componentele mai grele, dar toate se folosesc direct în stocurile de amestecare la octan.

## Revendicări

310 1. Procedeu de obținere a eterului *terț*-amil metilic, prin reacția cu metanol a izoamilenelor conținute într-un flux de nafta ușor, cracat, condiționat prin distilare, pentru separarea fracției C<sub>5</sub>, **caracterizat prin aceea că**, se prevede;

- alimentarea unui flux de nafta ușor, cracat, conținând izoamilene, într-un reactor cu coloană de distilare,

315 - alimentarea concomitentă în reactor, în amestec cu fluxul de nafta sau nu, a unui flux de hidrogen, în raport molar de cel puțin 1:1, de preferință de 2:1, față de diolefine și acetilene,

320 - încălzirea la fierbere a fluxului de nafta, pentru separarea fracției C<sub>6</sub> și a compușilor care fierb mai greu, și trecerea fracției C<sub>5</sub> impurificată cu mercaptani și alți contaminanți, în prima zonă de distilare a reactorului,

- purificarea și separarea fracției C<sub>5</sub>, în prima zonă de distilare a reactorului, în care au loc concomitent;

325 - reacția mercaptanilor conținuți în fracția C<sub>5</sub> supusă la fierbere, cu o parte din diolefinel conținute în aceasta, pentru obținerea de sulfuri, având domeniul de temperaturi de fierbere superior fracției C<sub>5</sub>, la fierbere

- reacția diolefinelor remanente și a acetilenelor conținute în fracția C<sub>5</sub>, la fierbere, cu o parte din hidrogenul alimentat în reactor,

- separarea de sulfuri, a fracției C<sub>5</sub>, prin distilare fracționată,

330 - alimentarea cu un flux care conține metanol, în reactor, deasupra primei zone de distilare, pentru formarea în prima zonă de distilare a unui azeotrop metanol/C<sub>5</sub>, având un punct de fierbere mai coborât decât fracția C<sub>5</sub>, la fierbere,

335 - încălzirea la fierbere a azeotropului metanol/C<sub>5</sub> în a doua zonă de distilare a reactorului, în care o parte din izoamilene reacționează cu o parte din alcoolul metilic, ambele conținute în azeotrop, pentru formarea eterului *terț*-amilmetilic, care se evacuează și se stochează,

- îndepărtarea din reactor a fracției C<sub>5</sub>, hidrogenului și metanolului, nereacționați, ca volatile, care se captează, și a fracțiilor C<sub>6</sub>, și mai grele, a sulfurilor și a compușilor cu azot, ca reziduuri, care se elimină.

340 2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în prima zonă de distilare a reactorului este prevăzut un catalizator de hidrogenare, iar în a

## RO 115417 B1

doua zonă de distilare cu o rășină acidă schimbătoare de cationi, ambele de tip uzual.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, o parte din cantitatea de metanol este alimentată în reactor deasupra celei de-a doua zone de distilare.

345

4. Reactor cu coloană de distilare, pentru realizarea procedurii definite în revendicările 1 la 3, constituit dintr-un recipient cilindric vertical, în care sunt dispuse structurile de distilare, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde:

- o primă structură de distilare inertă (**20**), dispusă la partea inferioară a recipientului cilindric (**10**),

350

- o primă zonă de distilare (**7**), ce alcătuiește o primă structură de distilare catalitică, în care este conținut un catalizator de hidrogenare și care este dispusă deasupra structurii de distilare inertă (**20**), și

- o a doua zonă de distilare (**12**), ce alcătuiește o a doua structură de distilare catalitică, în care este conținut un catalizator de eterificare și care este dispusă deasupra primei zone de distilare catalitică (**7**).

355

5. Reactor, conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că**, în prima zonă de distilare catalitică (**7**), este prevăzut un catalizator de hidrogenare uzual, pe bază de oxid de paladiu, sub formă de particule pe suport de alumină, conținut într-un recipient deschis din plasă, înfășurat într-un suport de sârmă separator de picături.

360

6. Reactor, conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că**, în a doua zonă de distilare catalitică (**12**), este prevăzut un catalizator de eterificare uzual, pe bază de rășină acidă schimbătoare de ioni conținută în buzunarele unei centuri de pânză, înfășurată împreună cu un suport de sârmă separator de picături.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Florea Stela**

Examinator: **ing. Elena Panin**

