



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 1008795-8 B1**

**(22) Data do Depósito:** 29/04/2010

**(45) Data de Concessão:** 05/06/2018



---

**(54) Título:** PROCESSOS DE ALQUILAÇÃO E DE HIDROCONVERSÃO

**(51) Int.Cl.:** C07C 2/60; C07C 1/30; C07B 61/00

**(30) Prioridade Unionista:** 19/05/2009 US 12/468,750

**(73) Titular(es):** CHEVRON U.S.A. INC.

**(72) Inventor(es):** SVEN IVAR HOMMELTOFT

## “PROCESSOS DE ALQUILAÇÃO E DE HIDROCONVERSÃO”

### CAMPO DA INVENÇÃO

**[0001]** O presente pedido é dirigido a processos de hidroconversão que compreendem contatar uma mistura de hidrocarbonetos com pelo menos um haleto de alquila compreendendo pelo menos 55% em peso de haleto e tendo um ponto de ebulição de 70°C ou mais elevado.

### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

**[0002]** A figura 1 ilustra o efeito de três haletos de alquila diferentes em alquilação de 2-penteno e isopentano com um catalisador líquido iônico ácido. Os três haletos de alquila diferentes foram testados no mesmo peso equivalente de cloreto, 0,054.

**[0003]** A figura 2 ilustra o efeito de dois níveis diferentes de cloreto de t-butila em alquilação de isopentano e 2-penteno com um catalisador líquido iônico ácido. Os níveis de cloreto de t-butila foram 0,054 equivalente em peso de cloreto e 0,014 equivalente em peso de cloreto.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

#### Definições

**[0004]** O termo “compreendendo” significa incluir os elementos ou etapas que são identificados após aquele termo, porém quaisquer tais elementos ou etapas não são exaustivos, e uma modalidade pode incluir outros elementos ou etapas.

**[0005]** O “peso equivalente” de um elemento ou radical é igual a seu peso atômico ou peso de fórmula dividido pela Valência que assume em compostos. A unidade de peso equivalente é a unidade de massa atômica; a quantidade de uma substância em gramas numericamente igual ao peso equivalente é chamada um equivalente de grama. Hidrogênio tem peso atômico 1,008 e sempre assume valência 1 em compostos, de modo que seu peso equivalente seja 1,008. Oxigênio tem um peso atômico de 15,9994 e sempre assume Valência 2 em compostos, de modo que seu peso equivalente seja 7,9997. O radical de sulfato ( $\text{SO}_4$ ) tem peso de fórmula 96,0636 e sempre tem Valência 2 nos compostos, assim seu peso equivalente é 48,0318. Alguns elementos apresentam mais de uma valência na

formação de compostos e desse modo têm mais de um peso equivalente. Ferro (peso atômico 55,845) tem um peso equivalente de 27,9225 em compostos ferrosos (valência 2) e 18,615 em compostos férricos (valência 3). A proporção em peso na qual elementos ou radicais combinam para formar compostos pode ser determinada a partir de seus pesos equivalentes. Por exemplo, hidrogênio pode combinar com oxigênio para formar água; a proporção em peso de oxigênio para hidrogênio em água é igual à proporção de seus pesos equivalentes, 7,9997 a 1,008 ou 7,946 a 1; há 1 peso de hidrogênio para cada 7,946 pesos de oxigênio, ou água é aproximadamente 11,2% de hidrogênio (em peso). Ferro forma dois óxidos: óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ), no qual há 27,9225 pesos de ferro para cada 7,9997 pesos de oxigênio, e óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) no qual há 18,615 pesos de ferro para cada 7,9997 pesos de oxigênio.

**[0006]** Um “destilado médio” é um produto de hidrocarboneto tendo uma faixa de ebulição entre 121°C e 593°C. O termo “destilado médio” inclui as frações de faixa de ebulição de diesel, óleo de aquecimento, combustível de jato e querosene. Também pode incluir uma porção de nafta.

**[0007]** A “faixa de ebulição” é o ponto de ebulição de 10% de volume para o ponto de ebulição final (99,5% vol.), inclusive dos pontos finais, como medido por ASTM D 2887-06a e ASTM D 6352-04.

**[0008]** Uma “gasolina de alquilato” é composta de uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia ramificada, de octana elevada, como iso-pentano, iso-hexano, iso-heptano e iso-octano. Gasolina de alquilato é um material de mistura de gasolina Premium porque tem propriedades antidetonantes excepcionais e é de queima limpa.

**[0009]** Um “ácido de Bronsted” é um composto que doa um íon de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) para outro composto.

#### Processos

**[0010]** O requerente inventou um processo compreendendo: contatar uma mistura de hidrocarbonetos sob condições de hidroconversão em uma zona de hidroconversão com uma mistura de um catalisador líquido iônico ácido e pelo

menos um haleto de alquila compreendendo pelo menos 55% em peso de haleto e tendo um ponto de ebulição de 70°C ou mais elevado, em que a mistura de hidrocarbonetos é convertida.

**[0011]** O requerente inventou também um processo de alquilação compreendendo: contatar uma mistura de hidrocarbonetos sob condições de alquilação com uma mistura de um catalisador líquido iônico ácido que é um cloroaluminato e pelo menos um haleto de alquila compreendendo 1,1,1-tricloroetano, tetracloroetileno ou uma mistura dos mesmos; em que 100% de pelo menos uma olefina na mistura de hidrocarbonetos é alquilada.

**[0012]** O requerente inventou também um processo compreendendo: a) secar um haleto de alquila compreendendo pelo menos 55% em peso de haleto e tendo um ponto de ebulição de 70°C ou mais elevado com um dessecante; b) fazer uma mistura do haleto de alquila seco com um catalisador líquido iônico ácido; e c) contatar a mistura com uma mistura de hidrocarbonetos sob condições de hidroconversão, em que a mistura de hidrocarbonetos é convertida.

#### Mistura de hidrocarbonetos

**[0013]** A mistura de hidrocarbonetos pode compreender quaisquer hidrocarbonetos a serem convertidos. Em uma modalidade, a mistura de hidrocarbonetos compreende pelo menos uma olefina e pelo menos uma isoparafina. Em um exemplo, pelo menos uma olefina compreende olefina C2, olefina C3, olefina C4, olefinas C5, olefinas C6, olefinas C7, naftenos C6-C10 ou misturas dos mesmos. Em outro exemplo, pelo menos uma isoparafina compreende isoparafina C4, isoparafina C5, isoparafina C6, isoparafina C7, isoparafina C8, nafteno C6, nafteno C7, nafteno C8, nafteno C10 ou misturas dos mesmos.

**[0014]** Em uma modalidade, a razão molar de pelo menos uma isoparafina para pelo menos uma olefina na mistura de hidrocarbonetos pode variar em uma faixa ampla. Genericamente, quando a hidroconversão é uma alquilação a razão molar de pelo menos uma isoparafina para pelo menos uma olefina está na faixa de 0,5:1 a 100:1. Por exemplo, em modalidades diferentes a razão molar de pelo menos uma isoparafina para pelo menos uma olefina é de 0,5:1 a 25:1, 1:1 a 50:1, 1,1:1 a 10:1

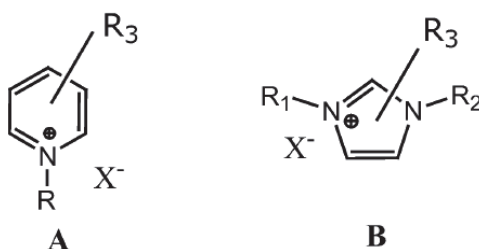
ou 1,1:1 a 20:1. Razões molares de isoparafina inferior para olefina tenderão a produzir um rendimento mais elevado de produtos de alquilato de destilado médio. Razões molares de isoparafina superior para olefina tenderão a produzir um rendimento mais elevado de gasolina de alquilato.

#### Catalisador líquido iônico

**[0015]** O catalisador líquido iônico é composto de pelo menos dois componentes que formam um complexo. Para ser eficaz em alquilação o catalisador líquido iônico é ácido. O catalisador líquido iônico compreende um primeiro componente e um segundo componente. O primeiro componente do catalisador pode compreender um ácido Lewis selecionado de componentes como compostos ácidos Lewis dos metais do grupo 13, incluindo haletos de alumínio, haleto de alumínio de alquila, haleto de gálio e haleto de gálio de alquila (vide International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), versão 3, outubro de 2005, para metais do grupo 13 da tabela periódica). Outros compostos ácidos Lewis além daqueles dos metais do grupo 13 também podem ser utilizados. Em uma modalidade o primeiro componente é haleto de alumínio ou haleto de alumínio de alquila. Por exemplo, tricloreto de alumínio pode ser o primeiro componente do catalisador líquido iônico ácido.

**[0016]** O segundo componente que compõe o catalisador líquido iônico ácido é um sal orgânico ou mistura de sais. Esses sais podem ser caracterizados pela fórmula geral  $Q^+A^-$ , em que  $Q^+$  é um cátion de amônio, fosfônio, borônio, iodônio ou sulfônio e  $A^-$  é um íon negativamente carregado como  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $BCl_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $TaF_6^-$ ,  $CuCl_2^-$ ,  $FeCl_3^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $RSO_3^-$ ,  $SO_3CF_3^-$ , e 3-sulfurtrioxifenil. Em uma modalidade o segundo componente é selecionado daqueles tendo haletos de amônio quaternário contendo uma ou mais frações de alquila tendo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono como, por exemplo, cloridreto de trimetil amina, haleto de metil tributil amônio, ou compostos de haleto de amônio heterocíclico substituído, como compostos de haleto de piridínio substituído por hidrocarbila, por exemplo, haleto de 1-butil pirídínio, haleto de benzil piridínio, ou haletos de imidazólio substituído por hidrocarbila, como por exemplo, 1-etil-3-metil-cloreto de imidazólio.

**[0017]** Em uma modalidade o catalisador líquido iônico ácido é selecionado do grupo que consiste em cloroaluminato de piridínio substituído por hidrocarbila, cloroaluminato de imidazólio substituído por hidrocarbila, e misturas dos mesmos. Por exemplo, o catalisador líquido iônico ácido pode ser um líquido iônico haloaluminato ácido, como um cloroaluminato de piridínio substituído por alquila ou um cloroaluminato de imidazólio substituído por alquila das fórmulas gerais A e B, respectivamente.



**[0018]** Nas fórmulas A e B; R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são grupo H, metila, etila, propila, butila, pentila ou hexila, X é um cloroaluminato. Nas fórmulas A e B, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> podem ser iguais ou não.

**[0019]** Em outra modalidade o catalisador líquido iônico ácido pode ter a fórmula geral RR' R'' N H<sup>+</sup> Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>, e em que RR' e R'' são grupos alquila contendo 1 a 12 carbonos, e onde RR' e R'' podem ser iguais ou não.

**[0020]** A presença do primeiro componente deve fornecer ao líquido iônico um caráter ácido Franklin ou Lewis. Genericamente, quanto maior a razão molar do primeiro componente para o segundo componente, maior a acidez da mistura de líquido iônico.

**[0021]** O catalisador líquido iônico ácido pode ser suportado ou não suportado. O termo “suportado” significa que o catalisador é disperso em um segundo material que aumenta a eficácia ou minimiza o custo do catalisador. Às vezes o suporte é meramente uma superfície sobre a qual o catalisador é espalhado para aumentar a área superficial. Mais frequentemente, o suporte e o catalisador interagem, afetando a reação catalítica. Os exemplos de suportes que podem ser utilizados incluem sólidos carbonáceos, sólidos silicosos, polímeros, óxidos inorgânicos, e resinas de permuta iônica fortemente ácida.

### Haleto de alquila

**[0022]** O haleto de alquila pode ser selecionado, e presente em um nível, para fornecer rendimentos aumentados de produtos selecionados. Em uma modalidade os produtos são alquilatos que são selecionados do grupo de uma gasolina de alquilato, um destilado médio, e uma mistura dos mesmos. Em uma modalidade o haleto de alquila compreende pelo menos 55% em peso de haleto e tem um elevado ponto de ebulição. Um elevado ponto de ebulição é um ponto de ebulição maior do que 55°C, porém pode ser 70°C ou mais elevado, 74°C ou mais elevado, 100°C ou mais elevado, ou 110°C ou mais elevado. Para comparação, cloreto de t-butila tem um ponto de ebulição de 51°C. haletos de alquila que têm pontos de ebulição mais elevados são mais seguros e mais fáceis de manipular. O ponto de ebulição é medido por cromatografia de gás, de acordo com ASTM D 5399-04, ou por um método que fornece o mesmo resultado. Onde o haleto de alquila ferve acima de uma faixa de temperaturas, o ponto de ebulição é igual ao ponto de ebulição inicial (IBP).

**[0023]** O haleto de alquila pode reforçar a acidez geral e alterar a seletividade do catalisador líquido iônico. Acredita-se que o haleto de alquila decomponha sob condições de hidroconversão para liberar ácidos Bronsted ou haletos de hidrogênio, como ácido clorídrico (HCl) ou ácido bromídrico (HBr). Esses ácidos Bronsted ou haletos de hidrogênio promovem a reação de alquilação. Em uma modalidade o haleto de alquila compreende pelo menos dois átomos de halogênio. Os exemplos de haletos de alquila são cloreto de alquila, brometo de alquila, iodeto de alquila, fluoreto de alquila e misturas dos mesmos. Em uma modalidade o haleto de alquila é selecionado do grupo que consiste em cloreto de alquila, brometo de alquila, iodeto de alquila e misturas dos mesmos. Exemplos apropriados de cloretos de alquila são diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, 1,1,1-tricloroetano e tetracloroetileno.

**[0024]** Em uma modalidade o haleto no haleto de alquila é igual a um componente de haleto do catalisador líquido iônico ácido. Em uma modalidade o haleto de alquila é um cloreto de alquila. Um cloreto de alquila pode ser utilizado

vantajosamente, por exemplo, quando o catalisador líquido iônico ácido é um cloroaluminato.

**[0025]** Haletos de metal também podem ser misturados com a mistura de hidrocarbonetos, haleto de alquila, e catalisador líquido iônico ácido para promover adicionalmente a reação de alquilação. Os exemplos de haletos de metal que podem ser utilizados são NaCl, LiCl, KCl, BeCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, CuCl, ZrCl<sub>4</sub> e AgCl, como descrito por Roebuck e Evering (Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 9, 77, 1970). Em uma modalidade, o haleto de metal compreende um ou mais compostos de metal IVB, como ZrCl<sub>4</sub>, ZrBr<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiBr<sub>3</sub>, HfCl<sub>4</sub>, ou HfBr<sub>4</sub>, como descrito por Hirschauer e outros na patente US 6.028.024.

#### Hidroconversão

**[0026]** Em uma modalidade o processo pode ser realizado em uma zona de hidroconversão. Em uma modalidade a zona de hidroconversão é um reator de alquilação. As condições de hidroconversão na zona de hidroconversão são selecionadas para fornecer os produtos desejados e qualidade. Em uma modalidade a mistura de hidrocarbonetos é alquilada para produzir uma gasolina de alquilato, um destilado médio ou uma mistura dos mesmos.

**[0027]** Em uma modalidade o volume do catalisador líquido iônico ácido na zona de hidroconversão está na faixa de 1% vol. a 99% vol., por exemplo de 1% vol. a 80% vol., de 2% vol. a 70% vol., de 3% vol. a 50% vol., ou de 5% vol. a 25% vol. Em algumas modalidades, mistura vigorosa pode ser utilizada para fornecer bom contato entre os reagentes e o catalisador. A temperatura de hidroconversão pode estar na faixa de -40°C a 150°C, como -20°C a 100°C ou -15°C a 50°C. a pressão de hidroconversão pode estar na faixa de pressão atmosférica até 8000 kPa. Em uma modalidade a pressão é mantida suficiente para manter os reagentes em uma fase de hidrocarboneto líquido. Um exemplo de condições de conversão de hidrocarboneto apropriadas é uma fase de hidrocarboneto líquido.

**[0028]** Em uma modalidade, a razão molar de pelo menos um haleto de alquila para o catalisador líquido iônico ácido é a partir de maior do que zero até menor do que 0,1. Em outra modalidade a razão molar de pelo menos um haleto de alquila



para o catalisador líquido iônico ácido é maior do que zero até menor do que 0,05 ou menor do que 0,02. O uso de uma razão molar inferior de pelo menos um haleto de alquila para o catalisador líquido iônico ácido é uma vantagem em relação a processos anteriores utilizando haletos de alquila compreendendo menos de 55% em peso de haleto, como cloreto de t-butila. Equipamento menor e possivelmente em menor quantidade é necessário.

**[0029]** Em uma modalidade, a razão molar de pelo menos um haleto de alquila para pelo menos uma olefina é maior do que zero:1 a 1:1. A razão molar de pelo menos um haleto de alquila para pelo menos uma olefina é ajustada para fornecer o nível desejado de haleto para promover alquilação. Como o haleto de alquila compreende pelo menos 55% em peso de haleto, uma quantidade menor do que pelo menos um haleto de alquila é utilizado do que em processos de alquilação tradicionais, como aqueles utilizando cloreto de t-butila.

**[0030]** O tempo de permanência de reagentes na zona de hidroconversão pode estar na faixa de menos do que um segundo para 360 horas. Exemplos específicos de tempos de permanência na zona de hidroconversão que podem ser utilizados incluem 0,1 min. a 120 min., 0,5 min. a 15 min., 1 min. a 120 min., 1 min. a 60 min. e 2 min. a 30 min.

**[0031]** Em uma modalidade, há um retardo após o início do contato até maior do que 20% em peso de pelo menos uma olefina ser convertida. Esse retardo pode ser maior do que 1 minuto, maior do que 1,5 minutos, maior do que 3 minutos, ou maior do que 5 minutos. Ainda assim, em modalidade onde haja retardo, uma quantidade maior do que 99,9% em peso ou maior do que 99,99% em peso de pelo menos uma olefina é convertida em um período de tempo relativamente curto. Esse período de tempo curto pode estar compreendido em 100 minutos, em 60 minutos, em 45 minutos, em 30 minutos, em 20 minutos, em 15 minutos, em 10 minutos ou em 6 minutos. Em algumas modalidades, ter esse retardo pode fornecer mais controle para o processo de alquilação. Em outras modalidades, esse retardo pode se reduzido ou eliminado por selecionar um haleto de alquila diferente ou ajustar as condições de processo.

**[0032]** Em uma modalidade, o processo compreender adicionalmente contatar um n-alcano em uma zona de isomerização separada com pelo menos um composto de haleto de alquila. Isso seria uma integração desejada em uma refinaria que utiliza haletos de alquila para composição de haleto em processos de isomerização, como em um processo de Butamer. O processo de Butamer é um processo de leito fixo que utiliza catalisadores promovidos com cloreto de alta atividade para isomerizar butano normal em isobutano. A manipulação de tetracloroetileno para composição de cloreto em processos de isomerização, por exemplo, é bem conhecida em refinarias.

**[0033]** O rendimento de um destilado médio no processo de alquilação, por exemplo, pode variar por alterar as condições na zona de alquilação. Rendimentos mais elevados de um destilado médio podem ser produzidos, por exemplo, com quantidades inferiores do haleto de alquila ou com uma razão inferior de pelo menos uma isoparafina para pelo menos uma olefina. Em algumas modalidades, rendimentos mais elevados de destilado médio podem ser produzidos, por exemplo, utilizando agitação suave em vez de mistura vigorosa na zona de alquilação. Em outras modalidades, rendimentos mais elevados de destilados médios podem ser produzidos utilizando um tempo de permanência mais curto dos reagentes na zona de alquilação, como 0,5 min. a 15 min.

#### Secagem

**[0034]** Em algumas modalidades o processo de alquilação compreende uma etapa de secar um haleto de alquila compreendendo pelo menos 55% em peso de haleto e tendo um ponto de ebulição de 70°C ou mais elevado com um dessecante. Alguns catalisadores líquidos iônicos ácidos são muito sensíveis à água, de modo que a água deve ser removida dos reagentes sendo contatados pelo catalisador líquido iônico ácido. Haletos de alquila anteriores que foram utilizados para reações de alquilação catalisadas por líquido iônico, por exemplo, cloreto de t-butila, são mais prováveis de se decomporem durante essa etapa de secagem do que muitos dos haletos de alquila compreendendo pelo menos 55% em peso de haleto e tendo um ponto de ebulição de 70°C ou mais elevada. Especificamente, cloreto de t-butila

é mais provável de se decompor durante uma etapa de secagem do que tetracloroetileno ou 1,1,1-tricloroetano.

**[0035]** Dessecantes úteis para remover água incluem argila de montmorilonita, sílica gel, alumina ativada, peneiras moleculares, óxido de cálcio ou sulfato de cálcio. Em uma modalidade, o dessecante é uma peneira molecular selecionada do grupo que consiste em 3A, 4A, 5A, 13X, e misturas dos mesmos.

**[0036]** Para fins desse relatório descritivo e reivindicações apensas, a menos que de outro modo indicado, todos os números que expressam quantidades, percentagens ou proporções e outros valores numéricos utilizados no relatório descritivo e reivindicações, devem ser entendidos como sendo modificados em todos os casos pelo termo “aproximadamente.” Além disso, todas as faixas reveladas aqui são inclusivas dos pontos finais e são independentemente combináveis. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior e um limite superior for revelada, qualquer número compreendido na faixa também é especificamente revelado.

**[0037]** Qualquer termo, abreviatura ou forma abreviada não definida é entendida com tendo o significado comum utilizado por uma pessoa versada na técnica no momento em que o pedido é depositado. As formas singulares “um”, “uma” e “o, a” incluem referências no plural a menos que expressamente e inequivocamente limitado a um caso.

**[0038]** Todas as publicações, patentes e pedidos de patente mencionados nesse pedido são aqui incorporadas a título de referência na íntegra até o mesmo ponto como se a revelação de cada publicação, pedido de patente ou patente individual fosse específica e individualmente indicada como sendo incorporada por referência na íntegra.

**[0039]** A presente descrição escrita utiliza exemplos para revelar a invenção, incluindo o melhor modo, e também para permitir a qualquer pessoa versada na técnica a fazer e usar a invenção. Muitas modificações das modalidades exemplares da invenção reveladas acima ocorrerão prontamente para aqueles versados na técnica. Por conseguinte, a invenção deve ser interpretada como incluindo toda a estrutura e métodos que estão compreendidos no escopo das reivindicações

apenas.

### EXEMPLOS

**[0040]** Exemplo 1:

**[0041]** Uma série de testes de alquilação de líquido iônico cinético utilizando compostos de cloreto de alquila diferentes foi realizada em um frasco de 50 ml agitado com um agitador magnético. Os compostos de cloreto de alquila diferentes que foram testados nos testes cinéticos foram cloreto de t-butil, tetracloroetileno e 1,1,1-tricloroetano. Antes de cada teste cinético, 5,0 ml (15 mmols), catalisador líquido iônico de heptaclorodialuminato de N-butil piridínio foi introduzido no frasco e agitado em temperatura ambiente em um fluxo de nitrogênio para lavar qualquer cloreto de hidrogênio residual. Nesses testes cinéticos o catalisador de líquido iônico ácido era não suportado. Subsequente à lavagem com nitrogênio, o frasco foi resfriado em um banho de gelo. O fluxo de nitrogênio foi parado e o composto de cloreto de alquila sendo testado foi adicionado ao catalisador líquido iônico no frasco.

**[0042]** A quantidade de cada composto de haleto adicionado ao líquido iônico no frasco era um peso equivalente de 0,054 de cloreto. Quantidades muito mais baixas em peso do 1,1,1-tricloroetano ou tetracloroetileno eram necessárias para obter o mesmo peso equivalente de cloreto devido ao seu teor elevado de cloreto. Os compostos de haleto de alquila foram medidos por volume utilizando uma micro seringa. Os volumes efetivos dos diferentes compostos de haleto de alquila adicionados ao catalisador líquido iônico no frasco eram:

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| T-BuCl :                           | 0,090 ml  |
| CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> : | 0,028 ml  |
| C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> :   | 0,021 ml. |

**[0043]** As reações de alquilação foram iniciadas pela adição de 25 ml de 5% 2 penteno em isopentano a 0°C. as reações foram monitoradas por amostragem de GC com o passar do tempo. Amostras de GC da fase de hidrocarboneto foram retiradas em 1,5 minutos, 3 minutos, 6 minutos e 15 minutos após início das reações. Cada amostra foi lavada com água imediatamente depois de retirada para

evitar reação adicional. A % em peso dos hidrocarbonetos diferentes foi determinada por cromatografia de gás de resolução elevada (GC) como por ASTM D 6733-01(R-2006).

**[0044]** Um gráfico que compara as concentrações de olefina na fase de hidrocarboneto nos tempos diferentes após início das reações é mostrado na figura 1. A % em peso de concentrações de olefina na fase de hidrocarboneto com o passar do tempo a partir das reações de alquilação também é resumida na tabela I, abaixo.

**[0045]** Tabela I. % em peso de concentração de olefina em fase de hidrocarboneto

| Composto de cloreto              | 0 Min. | 1,5 Min. | 3 Min. | 6 Min. | 15 Min. |
|----------------------------------|--------|----------|--------|--------|---------|
| t-BuCl                           | 4,988  | 0        | 0      | 0      | 0       |
| C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>   | 4,988  | 4,778    | 4,571  | 0      | 0       |
| CCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | 4,988  | 1,407    | 0      | 0      | 0       |

**[0046]** A razão molar de olefina para catalisador líquido iônico foi de aproximadamente 0,75 em cada dos testes cinéticos.

**[0047]** O MW de tetracloroetileno é 165,83 g/mol (41,5 g/mol de Cl) e o MW de 1,1,1-tricloroetileno é 133,40 g/mol (44,5 g/mol Cl). Para comparação o MW de t-BuCl é 92,56 g/mol (92,56 g/mol Cl).

**[0048]** Quanto mais baixo o (MW)/(Número de átomos de haleto por molécula) do aditivo de haleto de alquila menor a adição de composto de haleto de alquila que foi necessária para obter alquilação eficaz. Esse efeito se tornou ainda mais acentuado em uma base de volume uma vez que os compostos de haleto de alquila altamente clorados com mais de um átomo de cloreto tinham uma densidade mais elevada. Em termos de mols Cl/litro os três compostos de haleto de alquila testados continham o seguinte:

|                                                       |                              |
|-------------------------------------------------------|------------------------------|
| T-BuCl (densidade = 0,847):                           | 9,15 mol Cl/litro            |
| CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> (Densidade = 1,338): | 10.03*3 = 30,1 mol Cl/litro  |
| C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (densidade = 1,623):   | 9.787*4 = 39,1 mol Cl/litro. |

**[0049]** Esses testes cinéticos demonstraram que 1,1,1-tricloroetano ( $\text{CCl}_3\text{CH}_3$ , Bp = 74°C, teor de cloreto = 79,7 % em peso) e tetracloroetileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , Bp = 121°C, teor de cloreto = 85,5 % em peso) foram ambos úteis como fontes de cloreto para a alquilação da olefina. Para comparação, o ponto de ebulição de t-BuCl é 51°C.

**[0050]** Foi perceptível que no teste com tetracloroetileno muito pouca alquilação ocorreu nos três primeiros minutos, porém a reação eventualmente decolou, e após 6 minutos a reação estava concluída. O retardo no início da reação pode ser uma vantagem sob certas circunstâncias.

**[0051]** Exemplo 2:

**[0052]** Um teste cinético idêntico àqueles no exemplo 1 foi realizado utilizando um nível mais baixo de cloreto de t-butil, um peso equivalente de 0,014 de cloreto. O volume de cloreto de t-butil adicionado ao catalisador líquido iônico no frasco foi de 0,023 ml, aproximadamente a mesma quantidade em peso total da quantidade utilizada de tetracloroetileno no exemplo 1.

**[0053]** Os resultados desse teste cinético são mostrados na figura 2 e abaixo na tabela II.

**[0054]** Tabela II, % em peso de concentração de olefina em fase de hidrocarboneto

| Composto de cloreto   | 0 Min. | 1,5 Min. | 3 Min. | 6 Min. | 15 Min. |
|-----------------------|--------|----------|--------|--------|---------|
| t-BuCl (0,014 eqv Cl) | 4,988  | 2,577    | 1,73   | 0,252  | 0       |

**[0055]** Mesmo com uma quantidade muito baixa de cloreto de t-butil a reação prosseguiu com pouco retardo. A reação demorou mais tempo para concluir do que as reações no Exemplo 1 com compostos de haleto tendo um teor mais elevado de cloreto.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo, caracterizado pelo fato de que compreende: contatar uma mistura de hidrocarbonetos sob condições de alquilação em uma zona de hidroconversão com uma mistura de um catalisador líquido iônico ácido e pelo menos um haleto de alquila compreendendo pelo menos 55% em peso de haleto e tendo um ponto de ebulição de 70°C ou mais elevado; em que a mistura de hidrocarbonetos é convertida.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um haleto de alquila compreende pelo menos dois átomos de halogênio.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de hidrocarbonetos compreende pelo menos uma olefina e pelo menos uma isoparafina.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador líquido iônico ácido é não suportado.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador líquido iônico ácido compreende um ácido de Lewis e um sal orgânico ou mistura de sais.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, em que o sal orgânico ou mistura de sais é caracterizado pelo fato de que a fórmula geral  $Q^+A^-$ , onde  $Q^+$  é um cátion selecionado do grupo que consiste em amônio, amônio quaternário, fosfônio, borônio, iodônio, sulfônio e misturas dos mesmos, e  $A^-$  é um íon negativamente carregado.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que  $A^-$  é um íon negativamente carregado selecionado do grupo que consiste em  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $BCl_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $Al_2Cl_7^-$ ,  $ArF_6^-$ ,  $TaF_6^-$ ,  $CuCl_2^-$ ,  $FeCl_3^-$ ,  $SO_3CF_3^-$ ,  $SO_3C_7^-$ , 3 sulfotrioxifenila e misturas dos mesmos.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um haleto de alquila compreende pelo menos 70% em peso de haleto.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que pelo menos um haleto de alquila é selecionado do grupo que consiste em cloreto de alquila, brometo de alquila, iodeto de alquila e misturas dos mesmos.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador líquido iônico ácido é um cloroaluminato e pelo menos um composto de haleto de alquila é um cloreto de alquila.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um haleto de alquila tem um ponto de ebulição de 74°C ou mais elevado.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar de pelo menos um composto de haleto de alquila para o catalisador líquido iônico ácido é maior do que zero a menor do que 0,1.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a razão molar de pelo menos um composto de haleto de alquila para o catalisador líquido iônico ácido é maior do que zero a menor do que 0,05.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de hidrocarbonetos é alquilada para produzir uma gasolina de alquilato, um destilado médio ou uma mistura dos mesmos.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um haleto de alquila decompõe sob alquilação para liberar um haleto de hidrogênio, e o haleto de hidrogênio promove uma reação de alquilação.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de hidrocarbonetos é convertida por uma alquilação, uma isomerização, uma oligomerização ou uma mistura dos mesmos.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende contatar um n-alcano em uma zona de isomerização separada com pelo menos um composto de haleto de alquila.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a razão molar de pelo menos um haleto de alquila para pelo menos uma olefina é maior do que zero: 1 a 1:1.



19. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o cloreto de alquila é selecionado do grupo de 1,1,1-tricloroetano, tetracloroetileno e misturas dos mesmos.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que há um retardo maior do que 1,5 minutos após início do contato até maior do que 20% em peso de pelo menos uma olefina ser convertida.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que mais de 99,9% em peso de pelo menos uma olefina é alquilada dentro de 60 minutos após o início do contato.

22. Processo de hidroconversão, caracterizado pelo fato de que compreende:

a. secar um haleto de alquila compreendendo pelo menos 55% em peso de haleto e tendo um ponto de ebulição de 70°C ou mais elevado com um dessecante;

b. fazer uma mistura do haleto de alquila seco com um catalisador líquido iônico ácido; e

c. contatar a mistura com uma mistura de hidrocarbonetos sob condições de alquilação, em que a mistura de hidrocarbonetos é convertida.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a mistura de hidrocarbonetos compreende pelo menos uma olefina e pelo menos uma isoparafina e a mistura de hidrocarbonetos é convertida em um alquilato.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o alquilato compreende uma gasolina de alquilato, um destilado médio ou uma mistura dos mesmos.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o dessecante é selecionado do grupo de uma argila de montmorilonita, uma sílica gel, uma alumina ativada, uma peneira molecular, um óxido de cálcio ou um sulfato de cálcio.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que a peneira molecular é selecionada do grupo de 3A, 4A, 5A, 13X, e misturas

dos mesmos.

FIGURA 1

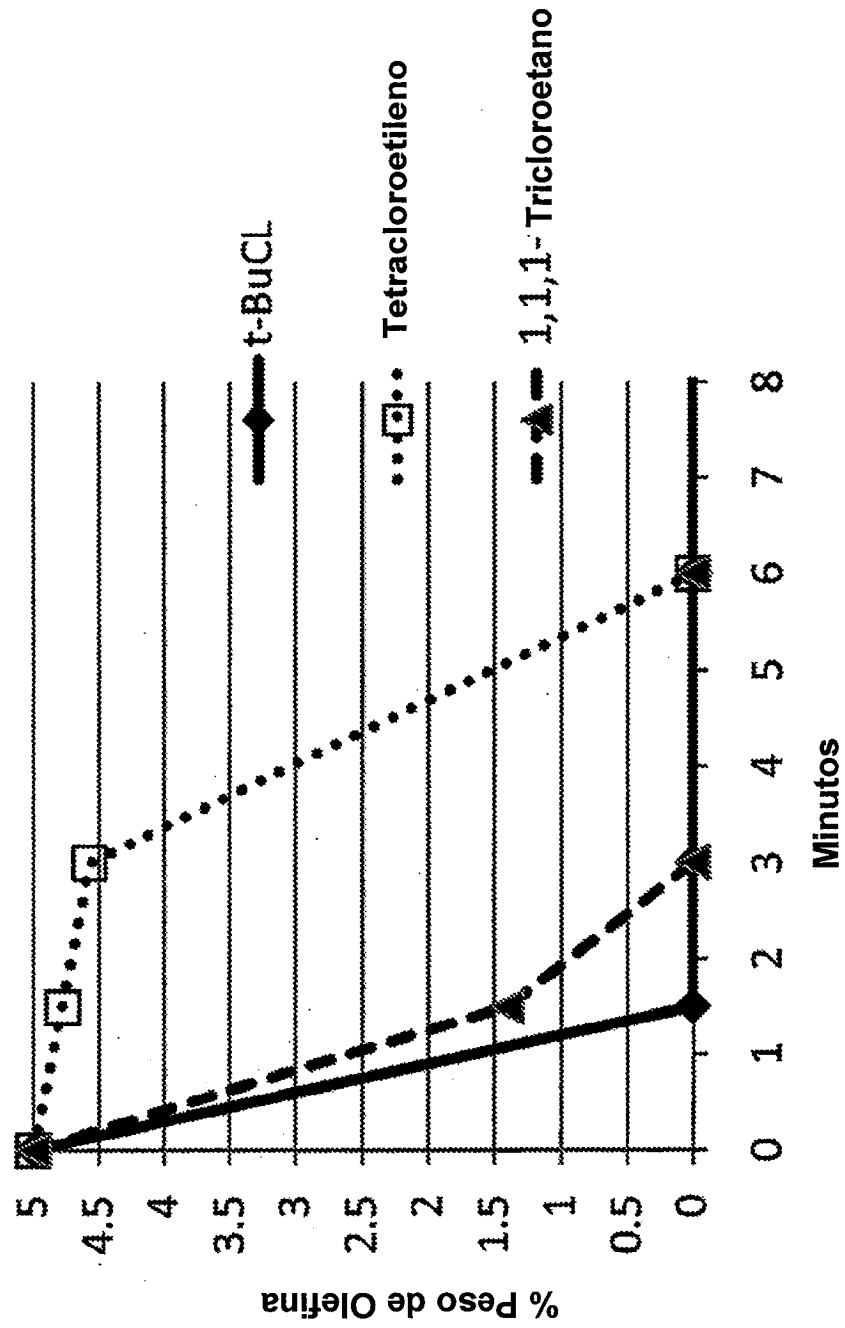


FIGURA 2

