(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) RO 132345 A2
(51) Int.Cl.
C07C 31/125 (2006.01)

(12) # CERERE DE BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00492**

(22) Data de depozit: **08/07/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2018 BOPI nr. **1/2018**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN PLOIEŞTI**, *BD.BUCUREŞTI NR.39, PLOIEŞTI, PH, RO*

(72) Inventatori:
• **OPREA FLORIN**, *STR.MALU ROŞU NR.79 A, BL.106 C, SC.B, AP.34, PLOIEŞTI, PH, RO;*
• **FENDU ELENA-MIRELA**, *STR.VORNICEI NR.4, AP.2, PLOIEŞTI, PH, RO;*
• **NICOLAE MARILENA**, *SAT TÂRGUŞORUL NOU NR. 39, COMUNA ARICEŞTII RAHTIVANI, PH, RO;*
• **STOENESCU DAN-CRISTIAN**, *SAT TÂNŢĂRENI NR. 72H, COMUNA BLEJOI, PH, RO*

(54) # PROCEDEU DE SEPARARE ŞI RECUPERARE A OCTANOLILOR PRIN UTILIZAREA COLOANEI CU PERETE DIVIZANT

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la un procedeu de separare şi recuperare a unor fracţii de octanoli din efluentul de reacţie de la fabricarea octanolilor prin sinteză oxo sau din fracţia de octanol rezidual recuperată de la fabricarea plastifianţilor. Procedeul conform invenţiei constă în utilizarea unei coloane cu perete divizant, în care alimentarea cu efluent de reacţie sau fracţia de octanol rezidual este introdusă pe un taler al secţiunii de alimentare a coloanei - secţiunea din stânga peretelui divizant, din care rezultă, la vârful coloanei, componenţii mai volatili, de pe un taler din zona de culegere produs a coloanei - secţiunea din dreapta peretelui divizant, se obţine octanol cu puritate peste 99,95% masă - amestec de izomeri şi un reziduu la baza coloanei.

Revendicări: 1
Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecţia conferită potrivit dispoziţiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepţia cazurilor în care cererea de brevet de invenţie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecţiei conferite de cererea de brevet de invenţie este determinată de revendicările conţinute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).

RO 132345 A2

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII ŞI MĂRCI
Cerere de brevet de invenţie
Nr. a 2016 00492
Data depozit 08 -07- 2016

30

PROCEDEU DE SEPARARE ŞI RECUPERARE A OCTANOLILOR PRIN UTILIZAREA COLOANEI CU PERETE DIVIZANT

Prezenta invenţie se referă la un procedeu nou de separare şi/sau recuperare a unor fracţii de octanoli, fie din efluentul de reacţie din procesul de fabricare a octanolilor prin oxo-sinteză [1, 2], fie din fracţia de octanoli recuperaţi din procesul de fabricare a plastifianţilor, aplicarea acestuia conducând la reducerea costurilor de investiţie şi a consumului energetic. Procedeul utilizează o coloană cu perete divizant [3, 4, 5, 6].

Procedeul actual industrial de separare a octanolului (de fapt un amestec de izomeri) din efluentul de reacţie din instalaţia oxo [1, 2] presupune separarea acestuia utilizând o succesiune de trei coloane de fracţionare. Deşi în mod normal separarea octanolului ar necesita doar două coloane de fracţionare, procedeul existent utilizează trei coloane, ceea ce conduce la creşterea consumurilor de energie prin efectul reamestecării. Este total ineficient şi greu de reglat. Pentru recuperarea octanolului din fracţia de octanoli recuperaţi de la fabricarea plastifianţilor există un procedeu mai vechi [7] precum şi o cerere de brevet, A 2011 00081 [8]. De fapt procedeul prezentat în [7] este greşit conceptual şi susţinem că nu poate fi utilizat la separarea octanolilor.

Problema principală în ceea ce priveşte separarea acestui amestec este compoziţia materiei prime. Au fost identificaţi peste 60 de compuşi diferiţi iar datele de echilibru lichid-vapori existente în literatură sunt extrem de reduse. Dintre aceştia menţionăm numai compuşii identificabili în mod curent: alcool izopropilic, N butiraldehida, i-butanol, n-butanol, 3 metilen heptan, 3 metil 1 heptena, 3 metil 2 heptena, 3 metil 3 heptena, 3 metilen 3 heptena, 2 octena, 2 metil 3 hexanona, 4 heptanona, 3 heptanona, 3 metil 4 heptanona, 2metil 2hepten-4ona, 2 etil hexanal, 2 etil 4 metil pentanol, 2 etil hexanol, 1,2,3 trimetil ciclopentan, 4,5dietil 3,5 octadiena, izobutoxi 2etil hexan, 1 butoxi 2 etil hexan, ester 2 etil hexilic al acidului cloracetic, ester 2 etil hexilic al acidului izo-butanoic, anhidridă ftalică, ester 2 etil hexilic al acidului n-butanoic, ftalida, 5,6 dipropil decan, 2 etil hexil 2 etilhexanoat, ester 2 etilhexilic al acidului benzoic, 2 iod 6 metil heptan, dibutilftalat, ester butil 2 etil hexilic al acidului ftalic, izo DOF, DOF, 2 etil 4 metil pentanol, 2 etil hexanol, 2,2,4 trimetil 1,3 pentandiol, 2,2,4 trimetil 1,3 pentandiol, 2 etil 1,3 hexandiol, Izomer 2 etil 1,3 hexandiol, izomer 2 etil 1,3 hexandiol, 3 butil 3 octen

29

2-ona, ester 2 etil hexilic al ac. butiric, ester 2 etil hexilic al acidului butiric, ester butilic al acidului butanoic, ester hexilic al acidului butanoic, ester butilic al acidului butanoic, ester octilic al acidului butanoic, ester butilic al acidului butanoic, 5,6 dipropil decan, ester decilic al acidului butanoic, 2 etil 3hidroxi hexil 2 metil propanoat, 2etil hexil 2etil hexanoat, 6,6 dimetil undecan, N octil izobutirat, 2,6 dimetil octan, 2,5 heptadecadiona.

Unii dintre compuşii prezenţi chiar în cantitate mică influenţează în mod decisiv calitatea produsului final. Acest lucru se întâmplă în special la procesul de recuperare a octanolilor din fracţia de octanoli recuperată de la fabricarea plastifianţilor. Este vorba de compuşii nesaturaţi care influenţează apreciabil culoarea plastifianţilor, chiar dacă sunt prezenţi în proporţii mici. Obţinerea unui produs final având o proporţie maximă de 0.020 – 0.025% masă din aceşti compuşi nedoriţi este dificilă şi este probabil cauza utilizării a trei coloane de fracţionare în procedeul actual. O altă dificultate în separare este incompatibilitatea unor componenţi care s-ar putea găsi în produsele finale ale celor două instalaţii, mai ales în ceea ce priveşte fracţiile uşoare. Deşi la prima vedere procesul de separare este unul clasic, convenţional, dificultăţile induse de prezenţa compuşilor nedoriţi complică mult separarea. Obţinerea specificaţiilor de calitate, primordială, se face cu sacrificarea ţintelor de consum energetic redus.

În ultimii 30 de ani o străpungere tehnologică importantă în ingineria proceselor de separare au constituit-o sistemele complexe de fracţionare şi în special coloana cu perete divizant [4, 5, 6]. Prin utilizarea coloanelor cu perete divizant se aduc importante reduceri de cheltuieli de investiţie şi de operare. În mod normal separarea amestecurilor în scopul obţinerii a trei produse se face utilizând două coloane de fracţionare. Utilizarea coloanelor Petlyk de tipul II şi a coloanelor cu perete divizant se face utilizând fie două coloane mai mici, fie o singură coloană care, chiar dacă este mai mare decât fiecare din cele două coloane simple, are un cost de investiţie cu cel puţin 30% mai mic prin reducerea cantităţii totale de metal, reducerea numărului de condensatoare şi refierbătoare. Costurile de operare suferă reduceri substanţiale de cel puţin 30% prin îmbunătăţirea eficienţei termice a procesului de fracţionare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenţia este separarea octanolului (amestec de izomeri) fie (1) din efluentul de reacţie de la instalaţia de fabricare octanol prin sinteză oxo, fie (2) din fracţia de octanoli reziduală de la fabricarea plastifianţilor, separare care

utilizează o coloană cu perete divizant caracterizată prin aceea ca alimentarea este introdusă pe un taler al secţiunii de alimentare a coloanei cu perete divizant (secţiunea din stânga peretelui divizant), la vârful coloanei obţinându-se componenţii mai uşori decât octanolul fază lichid, produsul final octanolul de mare puritate (amestec de izomeri), peste 99.95% masă, se obţine de pe un taler din zona de culegere produs a coloanei cu perete divizant (secţiunea din dreapta peretelui divizant), iar reziduul se obţine la baza coloanei.

Avantajele prezentei invenţii sunt următoarele:

- fluxurile interne din coloana de fracţionare sunt separate în cele două secţiuni;
- secţiunea din stânga, funcţionând ca o coloană de prefracţionare, are rolul de a face o separare brută între componenţii uşori şi cei grei din amestecul de alimentare;
- secţiunea din dreapta funcţionează ca o coloană de purificare; fluxurile din secţiunea din dreapta au concentraţii ridicate în octanol;
- efectul separării fluxurilor în cele două secţiuni este reducerea considerabilă a efortului de separare, prin reducerea reamestecărilor din coloană;
- efectul global este reducerea substanţială a consumului de abur din baza coloanei cu cel puţin 30%;
- costurile de investiţie sunt reduse cu cel puţin 30%.

Se dau două exemple de aplicare a invenţiei şi în legătură cu figurile 1 şi 2 care reprezintă (1) schema noului procedeu de separare a octanolului şi (2) schema noului procedeu de recuperare a octanolului din fracţia de octanoli de la fabricarea plastifianţilor.

Exemplu 1 de aplicare

Figura 1 prezintă coloana de separare octanol de mare puritate prevăzută cu perete divizant, materia primă constituind-o efluentul de reacţie de la fabricarea octanolului prin sinteza oxo.

Materia primă, constituită din efluentul produs de reacţie, este împinsă cu pompa P1 şi alimentează coloana cu perete divizant C1 (pe un taler al secţiunii din stânga peretelui divizant). La vârful coloanei, după condensare în condensatorul C1 şi separare în separatorul V2, se obţine un flux format din componenţii mai volatili (mai uşori decât octanolul) din care o parte se dă ca reflux cu o raţie variabilă impusă de puritatea dorită, de obicei 1.2 - 10:1, împins cu pompa P2 la vârful coloanei, iar restul constituind produsul de vârf al coloanei împins cu pompa P2. Produsul final, octanolul de mare puritate (peste 99.95% masă) se obţine în fază lichidă de pe un taler din zona de culegere produs a coloanei cu perete divizant (secţiunea din dreapta peretelui divizant, vezi figura 1) şi este împins cu pompa P3 la depozit după o eventuală răcire, iar reziduul se obţine la baza coloanei care este prevăzută cu refierbătorul R1.

Exemplu 2 de aplicare

Figura 2 prezintă coloana de recuperare a octanolului, de mare puritate, din fluxul de octanol rezidual de la fabricarea plastifianţilor, coloană prevăzută cu perete divizant.

Materia primă constituită din fracţia de octanol rezidual de la fabricarea plastifianţilor este împinsă cu pompa P1 şi alimentează coloana cu perete divizant C1 (pe un taler al secţiunii din stânga peretelui divizant). La vârful coloanei, după condensare în condensatorul C1 şi separare în separatorul V2, se obţine un flux format din componenţii mai volatili (mai uşori decât octanolul) din care o parte se dă ca reflux cu o raţie variabilă impusă de puritatea dorită, de obicei 1.2 - 10:1, împins cu pompa P2 la vârful coloanei, iar restul constituind produsul de vârf al coloanei împins cu pompa P2. Produsul final, octanolul de mare puritate (peste 99.95% masă) se obţine în fază lichidă de pe un taler din zona de culegere produs a coloanei cu perete divizant (secţiunea din dreapta peretelui divizant, vezi figura 1) şi este împins cu pompa P3 la depozit după o eventuală răcire, iar reziduul se obţine la baza coloanei care este prevăzută cu refierbătorul R1.

BIBLIOGRAFIE

1. Măcriş, V., Ingineria derivaţilor etilenei şi propilenei. Derivaţii propilenei, vol.2, Editura tehnică, Bucureşti, 1997.
2. Velea, I., Ivănuş, Gh., Monomeri de sinteză, vol.2, Editura tehnică, Bucureşti, 1990.
3. Strătulă, C., Fracţionarea - principii şi metode de calcul, Editura tehnică, Bucureşti, 1986, pag. 55...59 şi 85...88.
4. Z. Olujic, H. Jansen, B. Kaibel, Dividing Wall Column. A Distillation Process Intensification Success Story – What next?, JICEC05, Jordan International Chemical Engineering Conference V ,12-14 September 2005, Amman, Jordan.
5. Igor Dejanović, Ljubica Matijašević, Žarko Olujic, Dividing wall column application for platformate splitter – A case study, 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20.
6. Anton A. Kiss, David J-.P.C. Suszwalak, Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns, Separation and Purification Technology 86 (2012) 70–78.
7. Zhuravlev E.N., Alyabev A.S., The recycled alcohols purification of dioctyl phatalate production of JSC "Salavatnefteorgsintez", Oil and Gas Business, 2010 http://www.ogbus.ru/eng/.
8. Cerere de brevet A 2011 00081

REVENDICARE

Procedeu de separarea octanolului (amestec de izomeri) fie (1) din efluentul de reacţie de la instalaţia de fabricare octanol prin sinteză oxo, fie (2) din fracţia de octanoli reziduală de la fabricarea plastifianţilor, separare care utilizează o coloană cu perete divizant, caracterizată prin aceea ca alimentarea este introdusă pe un taler al secţiunii de alimentare a coloanei cu perete divizant (secţiunea din stânga peretelui divizant), la vârful coloanei obţinându-se componenţii mai uşori decât octanolul fază lichid, produsul final octanolul de mare puritate (amestec de izomeri), peste 99.95% masă, se obţine de pe un taler din zona de culegere produs a coloanei cu perete divizant (secţiunea din dreapta peretelui divizant), iar reziduul se obţine la baza coloanei.

a 2016 00492 08/07/2016

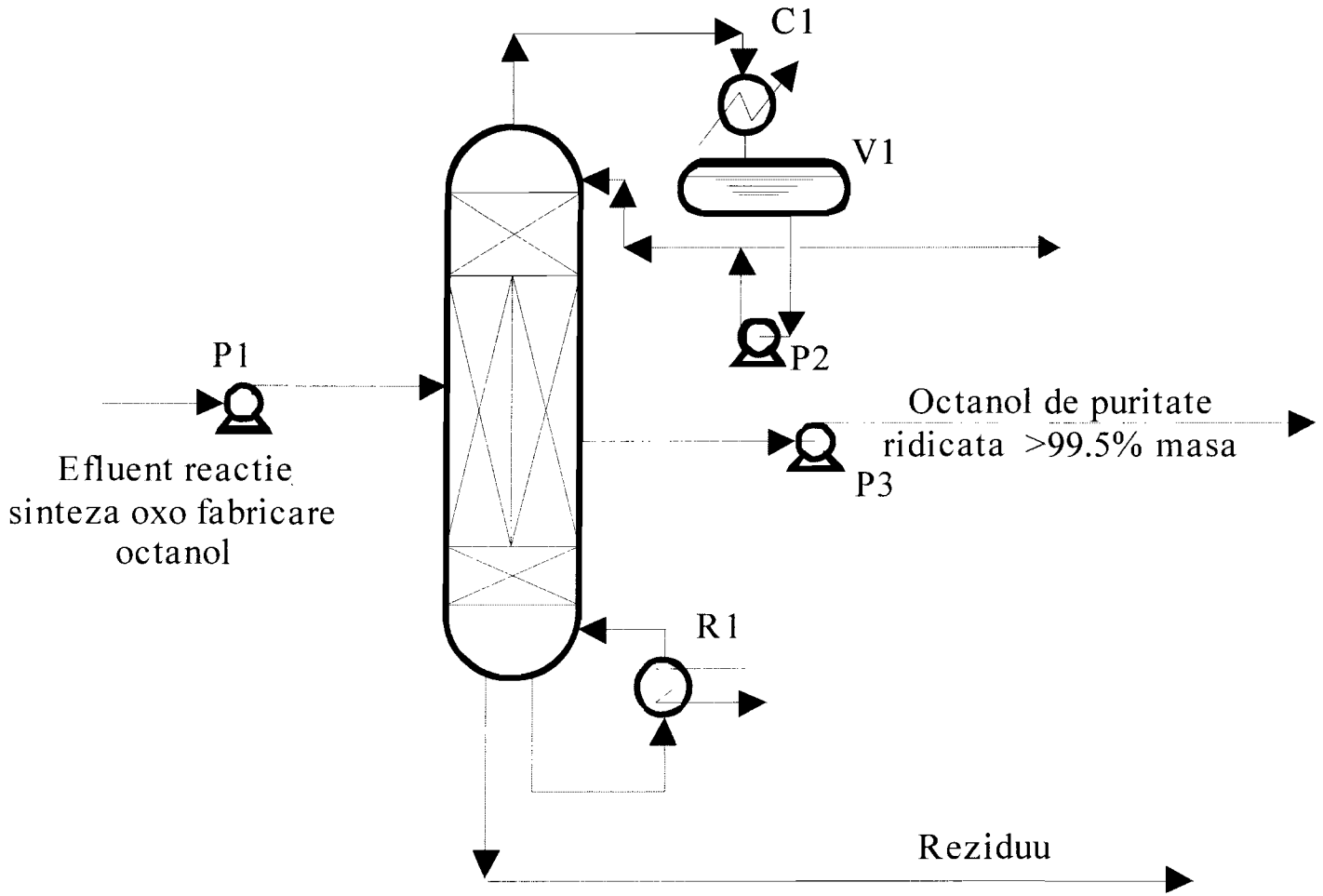

Figura 1 Schema instalaţiei industriale cu coloană cu perete divizant utilizată la separarea octanolului de mare puritate având ca materie primă efluentul de reacţie de la fabricarea octanolului prin procesul oxo

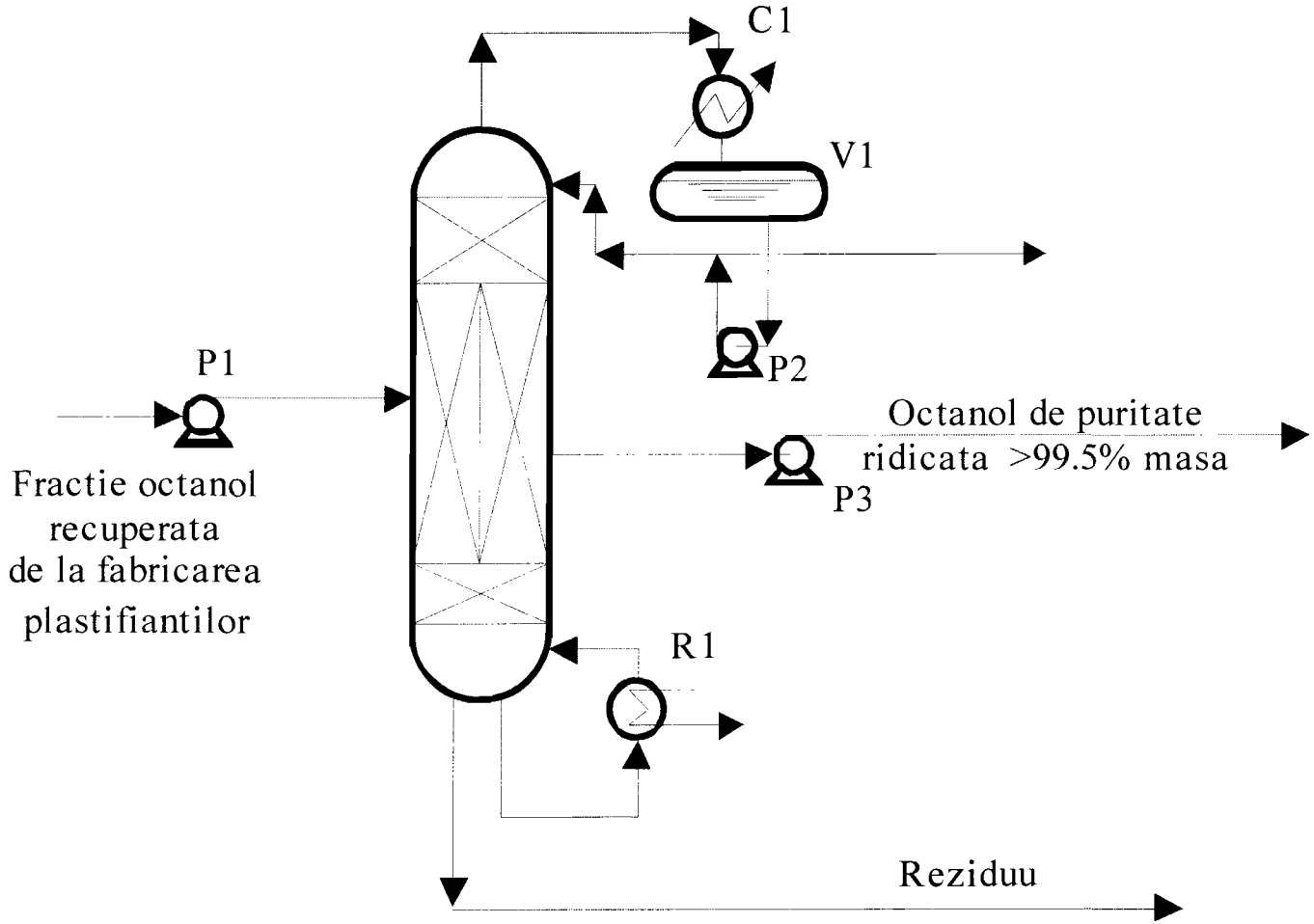

Figura 2 Schema instalaţiei industriale cu coloană cu perete divizant utilizată la separarea octanolului de mare puritate având ca materie primă fracţia de octanol rezidual de la fabricarea plastifianţilor

a 2016 00492 08/07/2016