

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **110328 B**
(51) Int.Cl.⁶: C 07 C 2/18;
C 07 C 9/14

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(21) Nr. cerere: **93-00875**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **23.06.93**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
30.12.94 BOPI nr. 12/94

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.12.95 BOPI nr. 12/95

(87) Publicare internațională:
Nr.

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0268214 A₁, 0412872 A₁; US 5087789

(71) Solicitant: **S.C. PETROBRAZI S.A. Brazi, Ploiești, județul Prahova, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Ionescu Gheorghe, Stănculescu Virgil, Suciu Ioan, Geană Mircea, Vais Anca, Cameniță Ileana, Florescu Horea, Marinescu Speranța, RO**

(54) Procedeu pentru prepararea oligomerilor de propilenă: fracții de hexenă, nonenă și dodecenă

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea oligomerilor de propilenă : fracții de hexenă, nonenă și dodecenă, în prezență de catalizator pe bază de acid fosforic - Kieselguhr, plasat în reactor, în straturi, utilizând, ca materie primă, fracție C₃ și, eventual, fracție hexanică

recirculată. Compoziția oligomerului brut, obținut, este de 20...25% hexenă, 50...60% nonenă, 10...18% dodecenă și 2...4% produși grei.

Revendicări: 1
Figuri: 1

RO 110328 B



Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea oligomerilor propilenei: fracție de hexenă, nonenă și dodecenă.

Este cunoscut procedeu de obținere a oligomerilor propilenei (hexenă, nonenă și dodecenă) în prezență de acid fosforic, depus pe suport solid. Frația propan-propilenă, a cărei conținut în propilenă este de 30...50%, încălzită la temperatura de 180°C, este trecută peste catalizator, dispus în straturi în reactorul catalitic, la presiune de 25...40 at. Temperatura în reactor și la ieșire din acesta este sub 245°C. Menținerea temperaturii la maximum 245°C se realizează prin injectarea de propan lichid, deasupra fiecărui strat de catalizator, exceptând primul strat. Acest procedeu reclamă distribuirea catalizatorului în mai multe straturi, de regulă cinci, de grosimi diferite, care cresc de la intrare spre ieșirea din reactor, raportul acestor grosimi fiind de la 1 la 4.

Acest procedeu are dezavantajul că nu realizează o curgere uniformă a reacțiilor în interiorul stratului de catalizator, fapt ce conduce la supraîncălziri locale, urmate de blocări cu cocs și polimeri grei ai catalizatorului. Acest fenomen este mai pregnant în cazul straturilor celor mai groase, adică a celor de la baza reactorului.

De asemenea, sitele de pe grătarele de susținere a catalizatorului se blochează relativ repede cu cocs și praf de catalizator, înglobați în polimeri grei. Toate aceste fenomene conduc la blocarea catalizatorului și la căderea apreciabilă de presiune de-a lungul reactorului. În plus, pentru preluarea căldurii de reacție și menținerea constantă a regimului termic, este nevoie de o mare cantitate de propan. Separarea propanului din faza gazoasă, pentru a fi recirculat, impune prezența în instalație a unei coloane de depropanizare apreciable și un consum energetic corespunzător.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se efectuează oligomerizarea unui amestec propan-propilenă, care conține 30...50% propilenă și a unei fracții hexanice recirculate, reprezentând până la 20% față de propilenă, în prezență de catalizator acid fosforic/Kieselguhr, dispus în straturi, în număr cuprins între 3 și 6, de regulă 4 sau 5, cu grosimea stratului cuprinsă între 1/4 și 1/6 din

valoarea diametrului reactorului catalitic, așezate pe sită metalică cu 4 ochiuri/cm², la temperatură cuprinsă între 180 și 235°C și presiune de 20 la 40 at, cu viteză spațială, raportată la propilenă, între 0,2 și 2 m³h⁻¹, fracția hexanică adăugându-se drept agent de răcire deasupra stratului de catalizator.

Potrivit invenției, se realizează o mai bună utilizare a catalizatorului, diminuarea curgerilor preferențiale, eliminarea propanului ca agent de răcire și utilizarea în acest scop a hexenei rezultată în proces. În acest fel, se ușurează sarcina coloanei de depropanizare, care va avea dimensiuni mai mici și deci consum energetic mai mic. Folosirea hexenei ca agent de răcire are în același timp și un efect de spălare a catalizatorului de polimeri mai grei, ce au tendința de a se depune pe suprafața catalizatorului, cu efect de blocare și de diminuare a activității catalitice. Căderea presiunii de-a lungul reactorului este mult diminuată. Consecințele sunt multiple și anume: prelungirea vieții catalizatorului, creșterea conținutului de nonenă și dodecenă în oligomerul brut, creșterea productivității catalizatorului.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- catalizatorul de acid fosforic/Kieselguhr este utilizat mai eficace;
- se asigură o curgere laminară și uniformă a reacțiilor, pe toată secțiunea reactorului;
- se renunță la propan ca agent de răcire, fapt ce duce la micșorarea coloanei de depropanizare și la economie de energie;
- se utilizează ca agent de răcire hexena, care pe lângă efectul de răcire, conduce la creșterea cantității de nonenă și dodecenă în oligomerul brut;
- se prelungește viața catalizatorului;
- prin recircularea hexenei, crește cantitatea de nonenă și dodecenă, fracții mai valoroase decât cea hexenică.

Se dă, mai jos, un exemplu de realizare a procedurii conform invenției, în legătură și cu figura, care reprezintă schema instalației în care se desfășoară procedeu.

Exemplul 1. În vasul de amestec 1 pentru materie primă, se introduce propilenă proaspătă, fracție propan-propilenă, de la vârful coloanei de depropanizare și hexenă,

provenită de la distilarea oligomerului brut, în așa fel, încât să se obțină un amestec cu 30...50% propilenă și hexenă, după dorință, funcție de cantitatea de nonenă și dodecenă pe care vrem să o obținem în oligomerul brut. Amestecul astfel obținut, la care se adaugă apă în proporție de 0,3...1,5%, este preluat cu pompa 2 trecut prin recuperatorul de căldură 3 și preîncălzitorul de corecție 4 și adus la temperatura de 160...180°C și introdus în reactorul 5 pe la partea superioară. Debitul este măsurat de către bucla de reglare 6. Viteza spațială, raportată la propilenă, este cuprinsă între 0,2 și 2,0 m³/m³ h⁻¹. Această viteză spațială se alege în limitele de mai sus, funcție de raportul dintre hexenă:nonenă:dodecenă, pe care vrem să-l obținem. La intrarea în reactorul 5, un sistem de duze și grătare 7, 8 asigură o distribuție uniformă a materiei prime deasupra catalizatorului. Temperatura în reactor este de maximum 255°C. Catalizatorul sub formă de extrudate cilindrice, cu lungimea de 8...15 mm și diametrul de 6...8 mm, este așezat pe o sită cu 4 ochiuri pe cm² a, care se sprijină pe grătarul de susținere 10. Stratul de material inert 11, format din bile cu diametrul de 15...20 mm, este gros de 100 mm. Înălțimea stratului de catalizator este cuprinsă între 1/4 și 1/6 din valoarea diametrului reactorului. Agentul de răcire (hexena) este alimentat prin distribuitorul 12 amplasat deasupra stratului de catalizator. Numărul de straturi de catalizator este determinat de dimensiunile reactorului și de cantitatea de catalizator, precum și de parametrii de funcționare și este cuprins între 3 și 6. Temperatura materiei prime la intrarea în reactor nu va fi mai mică de 180°C și se va regla în așa fel, încât să nu fie necesar adaosul de agent de răcire, decât în cazuri excepționale. Produsul trece prin filtrul 13, unde se rețin particulele de catalizator antrenat și de aici, în recuperatorul de căldură 3, în scopul încălzirii fluxului de alimentare a reactorului. Presiunea în reactor se menține cu ajutorul regulatorului de presiune 14. Produsul de reacție, care părăsește reactorul, este supus separării fracției ușoare propan-propilenă, de componenții mai grei, adică de oligomerii propilenei, în coloana de depropanizare 15.

Fracția de vârf propan-propilenă este pompată în vasul de amestec 1.

Compoziția oligomerilor astfel obținută are în medie următoarea valoare: 20...25% hexenă, 50...60% nonenă, 10...18% dodecenă și 2...4% produse grele. Proporția de hexenă, nonenă și dodecenă, în oligomerul brut, poate fi modificată, acționând asupra temperaturii de reacție, vitezei spațiale și a proporției hexenei de recirculare.

În instalația descrisă mai sus, se introduc 12,5 m³ catalizator de PO₄H₃/Kieselguhr, cu granulația de 1,5...20 mm x 5...6 mm, sub formă de extrudate, care este distribuit și operat, după cum urmează:

- numărul de straturi de catalizator = 5;
- înălțimea straturilor = 600 mm;
- compoziția fracției propan-propilenă = 40% propilenă;
- debit de alimentare a reactorului = 20 m³/h;
- apă demineralizată = 50 l;
- temperatura de lucru = 180...255°C;
- presiunea de lucru = 25 at;
- conversie propilenă = 68%.

Compoziția oligomerului brut:

- fracția C'₆ = 25%;
- fracția C'₉ = 56%;
- fracția C'₁₂ = 16%;
- compuși grei = 4%.

Exemplul 2. Se utilizează instalația, catalizatorul și parametrii din exemplul 1, cu următoarele modificări: recirculare de fracție hexanică la o valoare de 0,8 m³/h. Compoziția oligomerului brut rezultat este următoarea:

- fracția C'₆ = 20%;
- fracția C'₉ = 60%;
- fracția C'₁₂ = 17%;
- compuși grei = 3%.

Revendicare

Procedeu pentru prepararea oligomerilor propilenei: fracție de hexenă, nonenă și dodecenă, caracterizat prin aceea că se efectuează oligomerizarea unui amestec propan-propilenă, care conține 30...50% propilenă și a unei fracții hexanice, recirculate, reprezentând până la 20% față de propilenă, în prezență de catalizator acid fosforic/Kieselguhr, dispus în straturi, în număr cuprins între 3 și 6, de regulă 4 sau 5, cu grosimea stratului cuprinsă între 1/4 și 1/6 din valoarea diametru-

lui reactorului catalitic, așezate pe sită metalică cu 4 ochiuri/cm², la temperatură cuprinsă între 180 și 235°C și presiune de 20 la 40 at, cu viteză spațială raportată la propilenă între 0,2

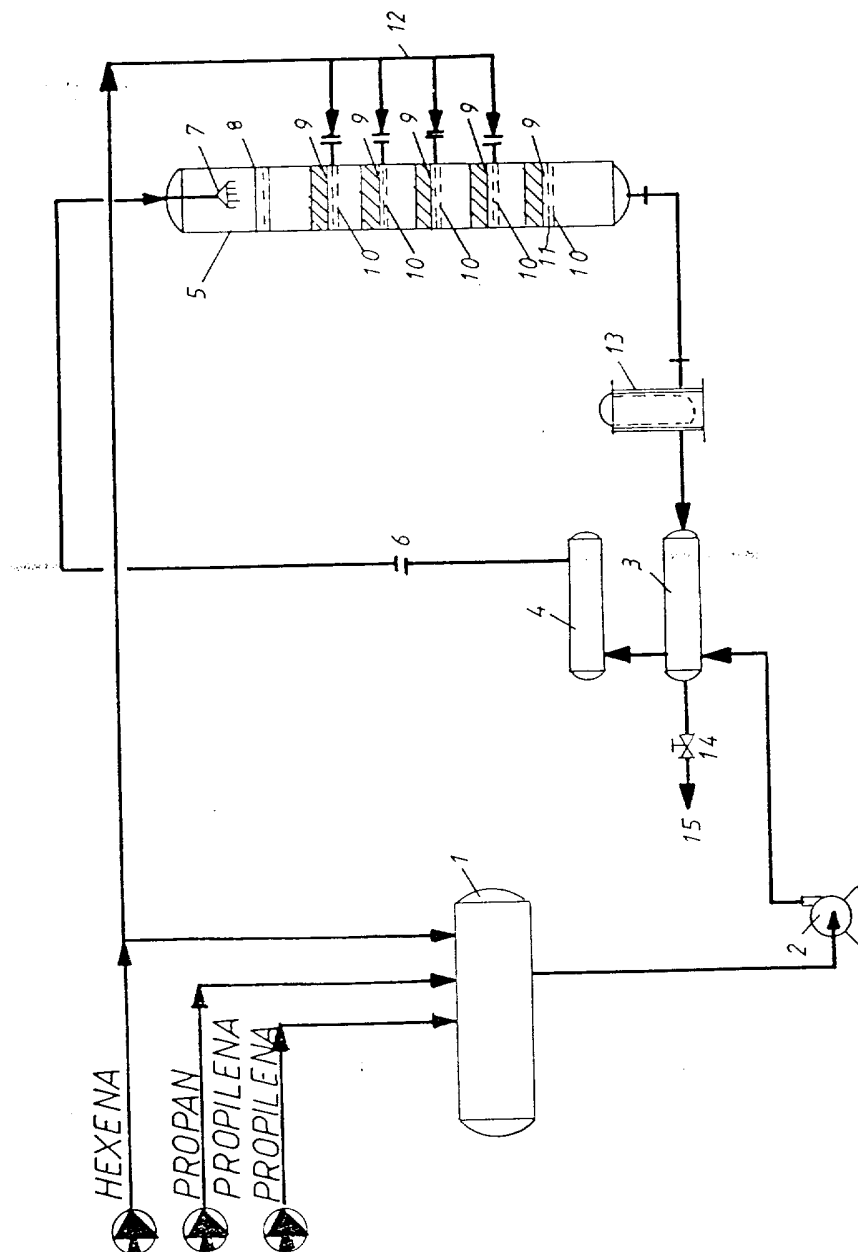
și 2 m³h⁻¹, fracția hexanică adăugându-se drept agent de răcire, deasupra stratului de catalizator.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Stefan Rodica**

Examinator: **ing. Barbu Mara**

110328

(51) Int.Cl.⁶: C 07 C 2/18;
C 07 C 9/14



Grupa 12

Preț lei 1917