

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 801**

51 Int. Cl.:

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| <b>C07C 7/10</b>  | (2006.01) | <b>B01J 31/02</b> | (2006.01) |
| <b>C07C 7/00</b>  | (2006.01) |                   |           |
| <b>C10L 1/06</b>  | (2006.01) |                   |           |
| <b>C10G 29/20</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>C10G 45/00</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>C10G 67/04</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>C10G 69/14</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>G01N 33/28</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>C10L 1/16</b>  | (2006.01) |                   |           |
| <b>B01J 38/10</b> | (2006.01) |                   |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2013 PCT/US2013/044343**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14021985**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2013 E 13826421 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2880007**

54 Título: **Nafta de polímero conjunto extraído**

30 Prioridad:

**31.07.2012 US 201213563415**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**19.11.2019**

73 Titular/es:

**CHEVRON U.S.A. INC. (100.0%)  
6001 Bollinger Canyon Road  
San Ramon, CA 94583, US**

72 Inventor/es:

**TIMKEN, HYE KYUNG CHO;  
DALVAND, IZADYAR;  
CYR, DOUGLAS ROBERT;  
CHENG, MICHAEL TUNG-HAI;  
LUO, HUPING;  
WINTER, SHAWN SHLOMO;  
DRIVER, MICHAEL SEAN y  
MOHR, DONALD HENRY**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 731 801 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Nafta de polímero conjunto extraído

Campo técnico

5 Esta solicitud está dirigido a composiciones de nafta de polímero conjunto extraído y gasolina alquilada mezclada; y procesos para su producción.

Base

Se requieren gasolinas alquiladas de alta calidad para máquinas automotrices de ignición por chispa. Se desea que se desarrollen procesos nuevos o más eficientes para producir estas gasolinas, y que estas gasolinas tengan calidades mejoradas.

10 El documento US 5457258 describe un método para la recuperación de catalizador ácido desde aceite soluble ácido que se forma en un proceso para alquilación de hidrocarburos, y que contiene cantidades valiosas de catalizador ácido usado.

15 Liu et al., "Ionic liquid alkylation process produces high-quality gasoline", Oil & Gas Journal, 23 de octubre de 2006, pp 52-56, XP-001537379, describe un proceso que usa líquido iónico compuesto como un catalizador homogéneo para reacciones de alquilación.

El documento US 2012/0024750 describe procesos para hidrodeshloración de productos de hidrocarburo derivados de reacciones de conversión de hidrocarburos catalizadas por líquido iónico.

20 El documento EP0553009 describe un catalizador que comprende un soporte poroso orgánico o inorgánico y por lo menos una mezcla que consiste en por lo menos un haluro de aluminio y/o boro y por lo menos un hidroháluro de amina y/o haluro de amonio, y su uso para alquilación catalítica de isobutano y/o isopentano en presencia de por lo menos una olefina que contiene de 2 a 6 átomos de carbono por molécula.

Resumen

25 Esta solicitud suministra una nafta (45) de polímero conjunto extraído, que comprende un polímero conjunto hidrogenado, desde un catalizador de líquido iónico usado, que tiene un punto de ebullición final menor a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos, y por lo menos 30 % en peso de nafticidad.

Esta solicitud suministra una gasolina (97) alquilada mezclada, que comprende una nafta (45) de polímero conjunto extraído y productos (80) alquilados, en la que la nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos, y por lo menos 30 % en peso de nafticidad.

30 Este documento suministra un proceso para hacer una nafta (45) de polímero conjunto extraído, cuyo proceso comprende:

35 a. regeneración de un catalizador de líquido iónico usado, que comprende un polímero conjunto en un reactor (100) de hidrogenación para hacer un efluente (10) de catalizador regenerado, en el que el reactor de hidrogenación pone en contacto el catalizador de líquido iónico usado con hidrógeno y un catalizador de hidrogenación, y la hidrogenación es llevada a cabo a presión de manómetro de hidrógeno de 50 a 3000 psi (0.3 a 21 MPa);

b. mezcla del efluente (10) de catalizador regenerado o un líquido separado del efluente (10) de catalizador regenerado con un solvente (55) de extracción de polímero conjunto; y

40 c. separación del solvente (55) de extracción de polímero conjunto para producir la nafta (45) de polímero conjunto extraído; en el que la nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos, y por lo menos 30 % en peso de nafticidad.

También se describe aquí una gasolina (97) alquilada mezclada, hecha por un proceso que comprende:

45 a. regeneración de un catalizador de líquido iónico usado que comprende un polímero conjunto, en un reactor (100) de hidrogenación para hacer un efluente (10) de catalizador regenerado, en el que se seleccionan condiciones en el reactor de hidrogenación, para producir un polímero conjunto hidrogenado que tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos y por lo menos 30 % en peso de nafticidad;

b. mezcla del efluente (10) de catalizador regenerado o un líquido separado del efluente (10) de catalizador regenerado con un efluente de un reactor (40) de alquilación para hacer una mezcla; y

c. separación de una corriente (60) de catalizador de líquido iónico de la mezcla hecha en el paso b) para producir la gasolina (97) alquilada mezclada que comprende más de 50 ppm en peso de metilciclohexano.

Esta solicitud también suministra un proceso integrado de alquilación, que comprende:

5 a. la regeneración de un catalizador de líquido iónico usado que comprende un polímero conjunto, en un reactor (100) de hidrogenación para hacer un efluente (10) de catalizador regenerado, en la que se seleccionan condiciones en el reactor de regeneración, para producir una nafta hidrogenada de polímero conjunto que tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos y por lo menos 30 % en peso de nafticidad;

10 b. mezcla del efluente (10) de catalizador regenerado o un líquido separado del efluente (10) de catalizador regenerado con un efluente de un reactor (40) de alquilación para hacer una mezcla; y

separación de una corriente (60) de catalizador de líquido iónico de la mezcla hecha en el paso b) para producir una gasolina (97) alquilada mezclada que comprende más de 50 ppm en peso de metilciclohexano.

15 También se describe aquí un método para analizar productos alquilados, que comprende: determinación de una cantidad de metilciclohexano en productos (80) alquilados y con base en la cantidad, estimación de una cantidad de nafta (45) de polímero conjunto extraído en los productos (80) alquilados.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1 es un diagrama de un proceso integrado de alquilación, que demuestra la mezcla directa de nafta de polímero conjunto extraído con productos alquilados.

Figura 2 es un diagrama de un proceso integrado de alquilación para producir nafta de polímero conjunto extraído.

20 Descripción detallada

Con referencia a la figura 1, se alimentan la alimentación (65) de isoparafina y alimentación (75) de olefina, a un reactor (300) de alquilación. Se mezcla el efluente de un reactor (40) de alquilación con efluente (10) de catalizador regenerado y se alimentan a un catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos. El catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos separa el efluente combinado de un reactor (40) de alquilación y de la unidad (10) de regeneración, en gasolina (97) alquilada mezclada y una corriente (60) de catalizador de líquido iónico. La corriente (60) de catalizador de líquido iónico es reciclada al reactor (300) de alquilación. Una porción de la corriente (60) de catalizador de líquido iónico es catalizador (70) usado que es alimentado a un reactor (100) de hidrogenación, para regeneración. También se alimenta hidrógeno (90) al reactor de hidrogenación. El efluente (10) de catalizador regenerado es producido en el reactor (100) de hidrogenación y mezclado con el efluente de un reactor (40) de alquilación, como se describió anteriormente. La gasolina (97) alquilada mezclada comprende productos (80) alquilados producidos en el reactor (300) de alquilación así como nafta (45) de polímero conjunto extraído.

35 Con referencia a la figura 2, se alimentan hidrógeno (90) y catalizador (70) usado (por ejemplo, catalizador de líquido iónico usado) a un reactor (100) de hidrogenación. El reactor (100) de hidrogenación produce un efluente (10) de catalizador regenerado que se mezcla con un solvente (55) de extracción de polímero conjunto y la mezcla es alimentada a un catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos. El catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos separa la mezcla de efluente de reactor de hidrogenación y el solvente de extracción, en una corriente (60) de catalizador de líquido iónico y nafta (45) de polímero conjunto extraído. La corriente (60) de catalizador de líquido iónico del catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos, alimentación (65) de isoparafina y alimentación (75) de olefina son alimentadas a un reactor (300) de alquilación. En una realización, el solvente (55) de extracción de polímero conjunto es por lo menos parcialmente un efluente del reactor (300) de alquilación. Los productos (80) alquilados son producidos por el reactor (300) de alquilación. La nafta (45) de polímero conjunto extraído es mezclada con los productos (80) alquilados producidos por el reactor (300) de alquilación para hacer gasolina (97) alquilada mezclada.

45 Nafta (45) de polímero conjunto extraído

La nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene una composición que la hace adecuada para mezcla hasta dar productos (80) alquilados para hacer gasolina alquilada de alta calidad. La nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene por lo menos 30 % en peso de nafticidad. Por ejemplo, puede tener por lo menos 40 % en peso, o por lo menos 50 % en peso de nafticidad. En una realización, la nafta (45) de polímero conjunto extraído puede tener por lo menos 30 % en peso hasta 90 % en peso de nafticidad. En una realización, la nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene por lo menos 40 % en peso, por lo menos 50 % en peso, por lo menos 60 % en peso, o por lo menos 70 % en peso de nafticidad e isoparafinas. En una realización, la nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene

## ES 2 731 801 T3

desde por lo menos 40 % en peso hasta 95 % en peso de nafticidad e isoparafinas. En una realización, la nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene por lo menos 10 % en peso de isoparafinas, tal como desde por lo menos 10 % en peso to 40 % en peso de isoparafinas.

5 En una realización, la nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene por lo menos 60 % en peso de números de carbono en el intervalo de C5 a C10. La nafta (45) de polímero conjunto extraído puede tener hasta 99 % en peso de números de carbono en el intervalo de C5 a C10.

10 La nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene un bajo Número de Bromo de 5 o menos. En otras realizaciones, el Número de Bromo puede ser de <1 a 5, o 3 o menos. En una realización, el bajo Número de Bromo es logrado sin ningún procesamiento posterior del efluente (10) de catalizador regenerado diferente a la separación, tal como puede ser ejecutado en el catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos.

La nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene un elevado número de octano. En una realización, la nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene a RON de 60 o más, 70 o más, hasta 90.

15 La nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene un punto de ebullición final que la hace útil para mezcla hasta gasolina alquilada. La nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C. En una realización la nafta (45) de polímero conjunto extraído tiene una distribución de intervalo de punto de ebullición de 32°C to 245°C.

20 En una realización, la nafta (45) de polímero conjunto extraído es de un catalizador (70) usado que es un catalizador de líquido iónico. El catalizador de líquido iónico puede ser el mismo catalizador de líquido iónico que fue usado para producir los productos (80) alquilados que pueden mezclarse con la nafta (45) de polímero conjunto extraído para hacer la gasolina (97) alquilada mezclada.

En una realización la nafta (45) de polímero conjunto extraído comprende por lo menos 3 % en peso hasta 30 % en peso de metilciclohexano. El contenido de naftenos, isoparafinas y metilciclohexano es medido mediante análisis detallado de hidrocarburos por cromatografía de gases, tal como un método definido en la prueba ASTM6729.

Gasolina (97) alquilada mezclada

25 La gasolina (97) alquilada mezclada comprende nafta (45) de polímero conjunto extraído y productos (80) alquilados.

30 En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende la nafta (45) de polímero conjunto extraído que contiene el punto de ebullición final útil y el intervalo de punto de ebullición, bajo Número de Bromo, y elevado % en peso de nafticidad, como se describió anteriormente. En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende más de 40 % en peso, o más de 50 % en peso, y hasta 95 % en peso de hidrocarburos C<sub>7</sub> y C<sub>8</sub>.

En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende una elevada cantidad de isómeros de trimetilo en hidrocarburos C<sub>8</sub>. Por ejemplo, la gasolina (97) alquilada mezclada puede comprender más de 50 % en peso, más de 60 % en peso, o más de 70 % en peso, hasta 95 % en peso de trimetilpentano respecto al total de hidrocarburos C<sub>8</sub>.

35 En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende hidrocarburos C<sub>9</sub> que son principalmente isómeros de trimetilo, tales como de 50 % en peso a 95 % en peso de trimetilhexano respecto al total de hidrocarburos C<sub>9</sub>. En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende más de 40 % en peso hasta 70 % en peso de hidrocarburos C<sub>8</sub> como 2,2,4-trimetilpentano. En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende un % en peso de un total de trimetilpentano que es 2,2,4-trimetilpentano más de 50 % en peso hasta 70 % en peso.

En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende por lo menos 0.01 % en peso de la nafta (45) de polímero conjunto extraído. Por ejemplo, la gasolina (97) alquilada mezclada puede comprender de 0.01 % en peso a 20.00 % en peso, o 0.01 % en peso a 5.00 % en peso, de nafta (45) de polímero conjunto extraído.

45 En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende cantidades medibles de metilciclohexano. Por ejemplo, la gasolina (97) alquilada mezclada puede tener desde más de 50 ppm en peso a 500 ppm en peso de metilciclohexano. En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada comprende más de 50 ppm en peso de metilciclohexano.

50 En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada satisface los requerimientos de vehículos automotrices para vehículos terrestres equipados con máquinas de ignición por chispa, como se define en ASTM D4814-11b. Por ejemplo, la gasolina (97) alquilada mezclada puede tener una goma lavada con solvente inferior a 5.0 mg/100mL. La gasolina (97) alquilada mezclada puede tener un ligero deslustre o no tener deslustre en una prueba de tira de

plata, como se define en ASTM D4814-11b. Adicionalmente, la gasolina (97) alquilada mezclada puede tener un ligero deslustre (calificación de 1a o 1b) en una prueba de tira de cobre, como se define en ASTM D130-10. Un resultado 1a en la prueba de tira de cobre indica que al final de la prueba, la tira de cobre es ligeramente naranja, casi igual a la tira de cobre recientemente preparada. No es posible tener un resultado de prueba de tira de cobre mejor a 1a, dado que incluso una muestra completamente no corrosiva, dará color ligeramente naranja a la tira de cobre.

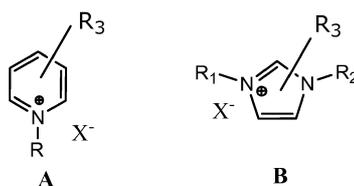
En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada tiene excelente desempeño de octano en el camino, en vehículos con motor de ignición por chispa. Por ejemplo, el índice antigolpe (AKI), como se define en ASTM D4814-11b, puede ser de 87 a 95. En una realización, la gasolina (97) alquilada mezclada tiene un RON de más de 85.

#### 10 Catalizador de líquido iónico

El catalizador de líquido iónico es una sal o mezcla de sales orgánicas. El catalizador de líquido iónico puede caracterizarse por la fórmula general  $Q^+A^-$ , en la que  $Q^+$  es un ion amonio, fosfonio, boronio, yodonio, o sulfonio y  $A^-$  es un ion con carga negativa, tal como  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $BCl_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $TaF_6^-$ ,  $CuCl_2^-$ ,  $FeCl_3^-$ ,  $H_2SO_4^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $RSO_3^-$ ,  $SO_3CF_3^-$ , sulfonato de alquil-arilo, y benceno sulfonato (por ejemplo, 3-sulfurtrioxifenilo). En una realización el catalizador de líquido iónico es seleccionado de aquellos que tienen haluros de amonio cuaternario, que contienen uno o más fragmentos de alquilo, que tienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, clorhidrato de trimetilamina, haluro de metiltributilamonio, o compuestos heterocíclicos de haluro de amonio sustituidos, tales como compuestos de haluro piridinio sustituidos con hidrocarbilo por ejemplo haluro de 1-butilpiridinio, haluro de bencilpiridinio, o haluros de imidazolio sustituidos con hidrocarbilo, tales como por ejemplo, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio.

En una realización, el catalizador de líquido iónico es una sal orgánica que es higroscópica por naturaleza y tiene una tendencia por atraer y retener moléculas de agua desde el ambiente circundante. Con este catalizador de líquido iónico, con objeto de mantener la integridad del catalizador de líquido iónico y su desempeño catalítico, las sales orgánicas a partir de las cuales el catalizador de líquido iónico es sintetizado, son secadas completamente antes de la síntesis del catalizador, y se mantienen las condiciones libres de humedad durante la reacción de alquilación.

En una realización, el catalizador de líquido iónico es seleccionado del grupo que consiste en cloroaluminato de piridinio sustituido con hidrocarbilo, cloroaluminato de imidazolio sustituido con hidrocarbilo, cloroaluminato de amina cuaternaria, cloroaluminato de clorhidrato de trialquilo amina, cloroaluminato de clorhidrato de alquilo piridina, y mezclas de ellos. Por ejemplo, el catalizador de líquido iónico usado puede ser un líquido iónico ácido de haloaluminato, tal como un cloroaluminato de piridinio sustituido con alquilo o un cloroaluminato de imidazolio sustituido con alquilo, de las fórmulas generales A y B, respectivamente.



En las fórmulas A y B; R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> son grupo H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, X es un cloroaluminato. En otra realización, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y X es un cloroaluminato. En una realización, el X es  $AlCl_4^-$ ,  $Al_2Cl_7^-$ , o  $Al_3Cl_{10}^-$ . En las fórmulas A y B, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> pueden o no ser iguales. En una realización, el catalizador de líquido iónico es heptaclorodialuminato de N-butilpiridinio  $[Al_2Cl_7]$ . En una realización el catalizador de líquido iónico es tetracloroaluminato de 1-etil-3-metilimidazolio  $[emim^+][AlCl_4^-]$ .

Proceso de alquilación para hacer nafta de polímero conjunto extraído

La nafta (45) de polímero conjunto extraído puede ser hecha mediante un proceso de alquilación que comprende la regeneración de un catalizador usado, que comprende un polímero conjunto. El proceso de alquilación comprende la regeneración de un catalizador de líquido iónico usado que comprende un polímero conjunto en un reactor (100) de hidrogenación para hacer un efluente (10) de catalizador regenerado. En una realización, el catalizador de líquido iónico usado ha sido usado en un reactor (300) de alquilación.

El catalizador de líquido iónico usado es regenerado en el reactor (100) de hidrogenación. En una realización, el reactor (100) de hidrogenación pone en contacto el catalizador (70) usado con hidrógeno (90) y un catalizador de

5 hidrogenación para regenerar el catalizador de líquido iónico. En una realización, se añaden zeolitas o tamices moleculares al catalizador de hidrogenación, para mejorar el desempeño del catalizador. En una realización, el catalizador de hidrogenación está soportado. Los materiales de soporte típicos para el catalizador de hidrogenación son tierra de infusorios, alúmina, sílice, y sílice-alúmina. Otros materiales de soporte incluyen alúmina-boria, hidróxido de magnesio, sílice-alúmina-dióxido de titanio y materiales obtenidos añadiendo a ellos zeolitas y otros óxidos complejos. Cuando se usa, el material de soporte tiene adecuada fuerza mecánica y estabilidad química a la temperatura de reacción de hidrogenación.

10 En una realización, la hidrogenación es llevada a cabo en presencia de un catalizador que usualmente comprende un componente metálico o no metálico de hidrogenación sobre un material poroso de soporte, tal como una arcilla natural o un óxido sintético. Son ejemplos de componentes metálicos de hidrogenación que pueden ser usados Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Cr, Mn, Ti, V, Zr, Mo, W, y mezclas de ellos. Son ejemplos de componentes no metálicos de hidrogenación Te, As, y mezclas de ellos. Los componentes de hidrogenación pueden ser usados individualmente o en combinación.

15 La hidrogenación puede ser llevada a cabo sobre un amplio intervalo de presiones de manómetro de hidrógeno, típicamente desde aproximadamente 50 a 3,000 psi (0.3 a 21 MPa). Las condiciones de hidrogenación pueden incluir temperaturas de -20°C a 400°C, o 50°C a 300°C; y presiones totales de manómetro desde atmosférica hasta 5,000 psi (34 MPa), o 50 a 2,500 psi (0.3 a 17 MPa). Los tiempos de contacto de hidrogenación pueden ser desde 0.1 minuto a 24 horas, tales como 10 minutos a 12 horas. Las relaciones de alimentación a catalizador durante la hidrogenación pueden variar de 0.1 a 10 vol/vol/hora. Como un solvente en el reactor (100) de hidrogenación puede usarse opcionalmente un hidrocarburo normal.

20 Por ejemplo, en los documentos US7691771, US7651970, US7678727, y US7825055 se dan ejemplos de hidrogenación de catalizadores de líquido iónico para regeneración. En una realización, las condiciones en el reactor (100) de hidrogenación son seleccionadas para producir un polímero conjunto hidrogenado que tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F). En otra realización, las condiciones en el reactor (100) de hidrogenación son seleccionadas para producir un polímero conjunto hidrogenado que tienen una propiedad seleccionada del grupo de un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos, por lo menos 30 % en peso de nafticidad, por lo menos 3 % en peso metilciclohexano, y combinaciones de ellas.

25 El proceso de alquilación comprende adicionalmente la mezcla del efluente (10) de catalizador regenerado o un líquido separado del efluente (10) de catalizador regenerado con un solvente (55) de extracción de polímero conjunto. El solvente (55) de extracción de polímero conjunto puede ser un hidrocarburo que sirve como un solvente o reactivo para el proceso de alquilación. Los ejemplos de solventes para extracción de polímero conjunto adecuados para procesos de alquilación para hacer alquilato de gasolina son isobutano, n-butano, alquilato de gasolina y mezclas de ellos.

30 En una realización, por lo menos una porción del solvente (55) de extracción de polímero conjunto viene de un efluente de un reactor (40) de alquilación. Por ejemplo, el solvente (55) de extracción de polímero conjunto de un reactor (300) de alquilación puede comprender productos alquilados, isoparafinas que no reaccionaron, n-butano, o mezclas de ellos.

35 En una realización, por lo menos una porción (hasta la totalidad de la cantidad) del solvente (55) de extracción de polímero conjunto puede venir de un efluente de un reactor (40) de alquilación. Por ejemplo, el solvente (55) de extracción de polímero conjunto puede comprender de por lo menos 25 % en peso a 100 % en peso de un efluente de un reactor (40) de alquilación. En una realización, hasta 100 % en peso del solvente de extracción de polímero conjunto es un efluente de un reactor (40) de alquilación, o porción de él.

40 En una realización, el proceso de alquilación para hacer nafta de polímero conjunto extraído comprende adicionalmente la separación del solvente (55) de extracción de polímero conjunto para producir la nafta (45) de polímero conjunto extraído. En una realización, la separación es hecha en un catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos. Los ejemplos de separadores de catalizador de líquido iónico e hidrocarburo que pueden ser usados incluyen centrifugas, extractores líquido-líquido o mezcladores en línea en combinación con filtros selectivos, tanques de sedimentación y coalescedores. En el documento US 8,067,656 se describen ejemplos de coalescedores adecuados.

45 Mezcla directa para hacer gasolina (97) alquilada mezclada

50 La gasolina (97) alquilada mezclada puede ser hecha mediante mezcla directa de nafta (45) de polímero conjunto extraído con productos (80) alquilados, sin un paso de extracción de la nafta (45) de polímero conjunto extraído, antes de la mezcla. La mezcla puede ocurrir antes del paso de separación en el catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos. En la figura 1 se muestra esta realización. En una realización, se usa un proceso de alquilación integrada, para hacer la gasolina (97) alquilada mezclada. El proceso de alquilación integrada puede

comprender:

- a. Regeneración de un catalizador de líquido iónico usado que comprende un polímero conjunto, en un reactor (100) de hidrogenación para hacer un efluente (10) de catalizador regenerado;
- 5 b. mezcla del efluente (10) de catalizador regenerado o un líquido separado del efluente (10) de catalizador regenerado, con un efluente de un reactor (40) de alquilación; y
- c. separación de una corriente (60) de catalizador de líquido iónico de la mezcla hecha en el paso b) para producir una gasolina (97) alquilada mezclada que comprende más de 50 ppm en peso de metilciclohexano.

En una realización la gasolina (97) alquilada mezclada hecha mediante el proceso de alquilación integrada tiene propiedades como se describieron anteriormente.

- 10 En una realización, el proceso de alquilación integrada para hacer la gasolina (97) alquilada mezclada usa condiciones en el reactor (100) de hidrogenación que son seleccionadas para producir un polímero conjunto hidrogenado que tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos, y por lo menos 30 % en peso de nafticidad. En una realización, se seleccionan condiciones en el reactor (100) de hidrogenación, para producir un polímero conjunto hidrogenado que tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F). En otra realización, se seleccionan condiciones en el reactor (100) de hidrogenación para producir un polímero conjunto hidrogenado que tiene una propiedad seleccionada del grupo de un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos, por lo menos 30 % en peso de nafticidad, por lo menos 3 % en peso de metilciclohexano, y combinaciones de ellas.

### Ejemplos

20 **Ejemplo 1: Catalizador de líquido iónico que comprende haluro metálico anhidro**

Para el proceso catalítico pudieron usarse diferentes catalizadores de líquido iónico, hechos de haluros metálicos, tales como  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $GaBr_3$ ,  $InCl_3$ , y  $InBr_3$ . Un ejemplo usado en este proceso es catalizador de líquido iónico de cloroaluminato de N-butilpiridinio ( $C_5H_5NC_4H_9Al_2Cl_7$ ). El catalizador tiene la siguiente composición:

|                 |      |
|-----------------|------|
| % en peso de Al | 12.4 |
| % en peso de Cl | 56.5 |
| % en peso de C  | 24.6 |
| % en peso de H  | 3.2  |
| % en peso de N  | 3.3  |

25 **Ejemplo 2: Alquilación de olefina  $C_3/C_4$  e isobutano para hacer gasolina alquilada**

- 30 Para este estudio se usó isobutano de refinería que contenía 85% de isobutano y 15% de n-butano, después de secar el isobutano de refinería con tamiz molecular 13X. Se secó una corriente de olefina de refinería que contenía olefinas  $C_3$  y  $C_4$  (olefina  $C_3/C_4$ ) de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluido (unidad FCC) con tamiz molecular 13X y se isomerizó con un catalizador de  $Pd/Al_2O_3$  a 150°F (65°C) y una presión de manómetro de 250 psi (1.7 MPa) en presencia de hidrógeno para producir alimentación de isómeros de olefina  $C_4$  y  $C_3$  con la composición mostrada en la tabla 1.

Tabla 1

| Composición de alimentación de olefina |         |
|--|---------|
| Composición                            | % molar |
| Propano, $C_3$                         | 13.3    |
| Propileno, $C_3=$                      | 25.4    |

| Composición de alimentación de olefina |         |
|--|---------|
| Composición                            | % molar |
| 1-Buteno, 1-C4=                        | 2.3     |
| 2-Buteno, 2-C4=                        | 16.2    |
| Isobutileno, i-C4=                     | 6.7     |
| n-Butano, nC4                          | 12.4    |
| Isobutano, iC4                         | 22.2    |
| C5+                                    | 1.6     |
| Suma                                   | 100.0   |

- Se realizó evaluación de alquilación de olefinas C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> con isobutano, en un reactor de tanque con agitación continua. Se alimentó una mezcla de isobutano y olefina 8:1 molar al reactor, mientras se agitaba vigorosamente. Se alimentó al reactor un catalizador de líquido iónico como se describe en el ejemplo 1, a través de un segundo puerto de entrada, dirigido a ocupar 6 % en volumen en el reactor. Se añadió una pequeña cantidad de cloruro de n-butilo, para producir gas de HCl anhidro in situ. El promedio de tiempo de residencia en el reactor (volumen combinado de alimentaciones y catalizador) fue de aproximadamente 12 minutos. Se mantuvo la presión de salida a una presión de válvula de 200 psi (1 MPa) y se mantuvo la temperatura de reactor a 95°F (35°C), usando enfriamiento externo.
- 5 Se separó el efluente de reactor con un separador de coalescencia, en una fase de hidrocarburo y una fase de catalizador de líquido iónico. La fase de hidrocarburo fue separada adicionalmente con tres columnas de destilación, en corrientes múltiples que incluían: una corriente de gas que contenía fracción de C<sub>3</sub>, una corriente de nC<sub>4</sub>, una corriente de iC<sub>4</sub>, y una corriente de alquilato. Se recicló el catalizador de líquido iónico de vuelta al reactor (300) de alquilación, para uso repetido. Para mantener la actividad del catalizador de líquido iónico, se envió una fracción de catalizador de líquido iónico usado a un reactor (100) de hidrogenación para reducir el nivel de polímero conjunto en el catalizador de líquido iónico. Se mantuvo el nivel de polímero conjunto del catalizador de líquido iónico en un nivel de 2-6% con la hidrogenación, y también se obtuvieron buenas propiedades de alquilato de gasolina (véase tabla 3, 1<sup>a</sup> columna). La cantidad de polímero en el catalizador de líquido iónico fue determinada usando un método de cuantificación FT-IR descrito en el documento de EEUU No. 13/108607, registrado el 16 de mayo de 2011.
- 10  
15  
20

### Ejemplo 3: regeneración de catalizador de líquido iónico y producción de extracto

Nafta (45) de polímero conjunto

- Se regeneró catalizador de líquido iónico usado que contenía 5 % en peso de polímero conjunto, pasando el catalizador de líquido iónico a través de un reactor (100) de hidrogenación bajo atmósfera de H<sub>2</sub> (hidrorregeneración). Se usó gas (90) de hidrógeno con pureza superior a 99 % en peso. La hidrorregeneración de catalizador de líquido iónico fue ejecutada en un reactor (100) de hidrogenación operado a 350°F (177°C), una presión de válvula de 350 psi (2.4 MPa), 5000 pies cúbicos estándar H<sub>2</sub>/bbl (0.89 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/l) de catalizador de líquido iónico, y 0.2 de velocidad espacial horaria líquida (LHSV) en presencia de un catalizador de hidrogenación que contenía Pt y Pd. Se separó el efluente (10) de catalizador regenerado del reactor (100) de hidrogenación, en un separador (400), en gas y corrientes líquidas. En estas condiciones, 80 % en peso del polímero conjunto en el catalizador de líquido iónico fue convertido en un material de hidrocarburo liviano, que tenía un punto de ebullición final inferior a 475°F (246°C), y el catalizador de líquido iónico regenerado contenía menos de 1% de polímero conjunto. El gas (50) de escape del separador (400) contenía 95% de H<sub>2</sub> y 6000 ppm de HCl. El gas (50) de escape también contenía 5 % en volumen de hidrocarburos livianos de C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>, mientras la mayoría del material de hidrocarburo liviano era propano e isobutano.
- 25  
30  
35

El catalizador de líquido iónico regenerado fue enviado a una unidad de extracción líquido-líquido (un catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos) con solvente (55) de extracción de polímero conjunto, que era

isobutano. En el catalizador de líquido iónico y separador (500) de hidrocarburos, se extrajo la nafta de polímero conjunto, del catalizador de líquido iónico, a la fase de isobutano. Se envió la mezcla de isobutano y nafta de polímero conjunto, a un equipo de arrastre para retirar isobutano, y entonces se obtuvo una corriente pura de nafta (45) de polímero conjunto extraído. Se combinó el catalizador de líquido iónico regenerado, libre de nafta de polímero conjunto extraíble, con catalizador de líquido iónico usado y se envió reactor (300) de alquilación.

#### Ejemplo 4: composición de Nafta (45) de polímero conjunto extraído

Se analizó la composición de la nafta (45) de polímero conjunto extraído del ejemplo 3 con análisis detallado de hidrocarburos, usando cromatografía de gases (DHA GC) mediante un método derivado del método ASTM D6729. Para mejorar las identificaciones de especies de GC se usaron columnas duales de alta resolución de 60 metros (una columna polar y una columna no polar). Con el GC en combinación con GC-MS, se asignaron casi todos de los picos de alquilato. Aquellos picos que no fueron identificados se agruparon en una categoría "no clasificado". En la tabla 2 se muestran las descomposiciones del número de carbonos y clases moleculares de la nafta (45) de polímero conjunto extraído.

Se determinó la cantidad de metilciclohexano en el producto, mediante método de cromatografía de análisis detallado de hidrocarburos (DHA GC). Este método GC mejorado derivado del método ASTM D6729 tiene un límite de detección de 10 ppm. Se usó también el método convencional ASTM D6729 con columna no polar individual 100 M, para medir el contenido de metilciclohexano, y los resultados por estos dos métodos fueron comparables. El método convencional ASTM D6729 tiene un límite de detección de 50 ppm.

Tabla 2

| Composición de Nafta (45) de polímero conjunto extraído |    |            |            |         |         |           |                |                   |
|---|----|------------|------------|---------|---------|-----------|----------------|-------------------|
| Distribución de número de carbono y clase molecular     |    |            |            |         |         |           |                |                   |
| Número de carbono                                       | de | Parafina N | I-Parafina | Olefina | Nafteno | Aromático | No clasificado | Total carbono por |
| C4, % en peso   |    | 1.2        | 0.6        | 0.0     | 0       | ****      | ****           | 1.8               |
| C5, % en peso   |    | 0.6        | 3.9        | 0.0     | 1.7     | ****      | ****           | 6.2               |
| C6, % en peso   |    | 0.6        | 4.8        | 0.1     | 8.7     | 0         | ****           | 14.1              |
| C7, % en peso   |    | 0.1        | 2.0        | 0.0     | 15.2    | 0         | ****           | 17.3              |
| C8, % en peso   |    | 0.1        | 1.9        | 0.1     | 27.1    | 1.8       | 0              | 31.0              |
| C9, % en peso   |    | 0.1        | 6.7        | 0.0     | 10.6    | 1.6       | 1.7            | 20.6              |
| C10, % en peso  |    | 0.0        | 2.3        | 0.0     | 0.2     | 1.8       | 0.4            | 4.7               |
| C11, % en peso  |    | 0.1        | 0.4        | 0.0     | 0       | 0.4       | 0.4            | 1.3               |
| C12+, % en peso   |    | 0.0        | 1.1        | 0.0     | 0       | 0.3       | 1.3            | 2.8               |
| Total, % en peso  |    | 3.0        | 23.6       | 0.2     | 63.4    | 5.9       | 3.8            | 100.0             |

Los resultados en la tabla 2 indicaron que la nafta (45) de polímero conjunto extraído era material completamente saturado, con intervalo de ebullición de gasolina, con los números típicos de carbono en el intervalo de C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>. La nafta (45) de polímero conjunto extraído contenía cantidades significativas de naftenos (63.4%) e isoparafinas (23.6%).

Se halló que el metilciclohexano (C7) era la especie de nafteno más abundante en la nafta de polímero conjunto extraído. La nafta de polímero conjunto extraído contenía 12.5 % en peso de metilciclohexano.

**Ejemplo 5: Propiedades de productos (80) alquilados, nafta (45) de polímero conjunto extraído y una gasolina (97) alquilada mezclada**

5 En la tabla 3 se resumen propiedades de los productos (80) alquilados del ejemplo 2 y nafta (45) de polímero conjunto extraído del ejemplo 3. También, se preparó una mezcla de 0.2 % en volumen de nafta (45) de polímero conjunto extraído y 99.8% de alquilato de gasolina y sus propiedades son resumidas también en la tabla 3.

Tabla 3

| Propiedades de alquilados de gasolina, nafta de polímero conjunto extraído, y una mezcla de gasolina que contiene alquilado y Nafta de polímero conjunto extraído |  |   |   |
|---|--|---|---|
|   | Alquilado de gasolina con catalizador de líquido iónico (80) [como se produce] | 100% Nafta (45) de polímero conjunto extraído [como se produce] | Gasolina (97) alquilada mezclada con 0.2 % en volumen de nafta (45) de polímero conjunto extraído |
| Distribución de intervalo de ebullición, ASTM D86-11b   |  |   |   |
| IBP, °F   | 108 (42 °C)  | 114 (46 °C)   | 108 (42 °C)   |
| 10%, °F   | 168 (76 °C)  | 185 (85 °C)   | 169(76°C)   |
| 50%, °F   | 213 (101 °C)   | 241 (116 °C)  | 213 (101 °C)  |
| 90%, ° F  | 281 (138 °C)   | 297 (147 °C)  | 283 (139 °C)  |
| Punto de ebullición final, °F   | 396 (202 °C)   | 439 (226 °C)  | 401 (205 °C)  |
| Número de Bromo, ASTM D1159 - 07 (2012)   | <1   | 1   | <1  |
| Número de octano de investigación, ASTM D2611-11e1 (RON)  | 89   | 74  | 89  |
| Número de octano de motor, ASTM D2700-11e1 (MON)  | 86   | 70  | 85  |
| AKI, ASTM D4814-11b   | 87.5   | 72  | 87  |
| Contenido de metilciclohexano, ASTM D6729 modificado  | 30 ppm   | 12.5 % en peso  | 310 ppm   |

10 La nafta (45) de polímero conjunto extraído tuvo un punto de ebullición final de 439 °F (226 °C) y un punto de ebullición de 90 % en volumen de 297 °F (147 °C), indicando que estaba en el intervalo de ebullición de gasolina. La nafta (45) de polímero conjunto extraído fue saturada completamente en el reactor de hidrogenación, como lo muestra el Número de Bromo de sólo 1. Los números de Octano de la nafta (45) de polímero conjunto extraído fueron ligeramente peores comparados con los de alquilado puro de gasolina, pero el volumen usado en la mezcla fue muy pequeño y no afectó significativamente el número de Octano (bien sea RON o MON). Las propiedades de

la gasolina (97) alquilada mezclada que contenía 0.2 % en volumen nafta (45) de polímero conjunto extraído y alquilado de gasolina mostraron un pequeño cambio frente al alquilado puro de gasolina, indicando que la nafta (45) de polímero conjunto extraído fue mezclada exitosamente para hacer alquilado de gasolina de alta calidad.

5 Se encontró que el seguimiento al contenido de metilciclohexano suministró una herramienta útil de estimación para determinar cuánto de la nafta de polímero conjunto extraído se mezcló dentro del alquilado. El alquilado del ejemplo 2 contenía muy poco metilciclohexano de 30 ppm. La mezcla de 99.8 % en volumen de alquilado y 0.2 % en volumen nafta de polímero conjunto extraído dio como resultado 310 ppm de contenido medido de metilciclohexano. El valor medido de metilciclohexano estuvo dentro de 10% del contenido estimado de metilciclohexano para la mezcla (estimado alrededor de 290 ppm). Se pudo usar el contenido de metilciclohexano para estimar la cantidad de la nafta de polímero conjunto extraído mezclado dentro del alquilado final.

#### Ejemplo 6: composición de alquilado de gasolina con mezcla de nafta extraída

15 Se analizó la composición de la gasolina (97) alquilada mezclada que tenía 0.2 % en volumen de nafta (45) de polímero conjunto extraído del ejemplo 4, mediante análisis GC detallado de hidrocarburos usando columnas duales de alta resolución para la distribución del número de carbono y clase molecular. En la tabla 4 se resumen estos resultados.

Tabla 4

| Distribución de número de carbono y clase molecular de composición de gasolina (97) alquilada mezclada con nafta (45) de polímero conjunto extraído |            |            |         |         |            |                |                   |
|---|------------|------------|---------|---------|------------|----------------|-------------------|
| Número de carbono   | Parafina N | I-parafina | Olefina | Nafteno | Aromáticos | No clasificado | Total por carbono |
| C4, % en peso   | 0.6        | 0.3        | 0.0     | ****    | ****       | ****           | 0.8               |
| C5, % en peso   | 0.3        | 7.5        | 0.0     | 0.0     | ****       | ****           | 7.8               |
| C6, % en peso   | 0.0        | 6.4        | 0.0     | 0.0     | 0          | ****           | 6.5               |
| C7, % en peso   | 0.0        | 24.9       | 0.0     | 0.0     | 0          | ****           | 24.9              |
| C8, % en peso   | 0.0        | 41.3       | 0.0     | 0.2     | 0          | 0              | 41.5              |
| C9, % en peso   | 0.0        | 7.8        | 0.0     | 0.2     | 0.0        | 0.1            | 8.0               |
| C10, % en peso  | 0.1        | 3.1        | 0.0     | 0.2     | 0.1        | 0.7            | 4.1               |
| C11, % en peso  | 0.0        | 2.8        | 0.0     | 0.0     | 0.5        | 1.6            | 4.9               |
| C12+, % en peso   | 0.0        | 0.5        | 0.0     | 0.0     | 0.1        | 0.7            | 1.3               |
| Total, % en peso  | 1.0        | 94.6       | 0.0     | 0.7     | 0.6        | 3.1            | 100.0             |

20 La composición total de gasolina (97) alquilada mezclada con la nafta (45) de polímero conjunto extraído exhibió moléculas que fueron predominantemente isoparafinas C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub> y la gasolina (97) alquilada mezclada contenía pocos componentes indeseables de gasolina, tales como olefinas, aromáticos y parafinas normales.

La distribución del número de carbono y clase molecular de esta gasolina (97) alquilada mezclada fue similar al otro alquilado de gasolina hecho mediante procesos de alquilación convencional tales como alquilación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HF. Sin embargo, se halló que hubo diferencias en los isómeros de isoparafina C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub> en la gasolina (97) alquilada

ES 2 731 801 T3

mezclada, dependiendo del proceso de alquilación elegido. Además, en la tabla 5 se muestra el análisis de la composición de isoparafina de la gasolina (97) alquilada mezclada con nafta (45) de polímero conjunto extraído.

Tabla 5

| Distribución de isómero de isoparafina de composición de gasolina alquilada mezclada con nafta (45) de polímero conjunto extraído |                                      |      |
|---|--------------------------------------|------|
| Composición de producto alqui, % en peso  | Alquilato & mezcla de nafta extraída |      |
| Total C4  | 0.8                                  | 0.8  |
| Total C5  | 7.8                                  | 7.8  |
| 2,3-Dimetilbutano   | 4.3                                  |      |
| C6 Otro   | 2.1                                  |      |
| Total C6  |                                      | 6.5  |
| 2,3-dimetilpentano  | 11.9                                 |      |
| 2,4-dimetilpentano  | 12.1                                 |      |
| 223-trimetilbutano  | 0.1                                  |      |
| C7 otro   | 0.7                                  |      |
| Total C7  |                                      | 24.9 |
| 223-trimetilpentano   | 1.5                                  |      |
| 224-trimetilpentano   | 20.1                                 |      |
| 233-trimetilpentano   |                                      |      |
| 234-trimetilpentano   | 5.5                                  |      |
| Dimetilhexanos  | 8.1                                  |      |
| C8 otro   | 1.0                                  |      |
| Total C8  |                                      | 41.5 |
| 225-trimetilhexano  | 5.4                                  |      |
| 235-trimetilhexano  | 0.8                                  |      |
| 244-trimetilhexano  | 0.2                                  |      |
| 223-trimetilhexano  | 0.0                                  |      |
| 224-trimetilhexano  | 0.1                                  |      |

| Distribución de isómero de isoparafina de composición de gasolina alquilada mezclada con nafta (45) de polímero conjunto extraído |                                      |       |
|---|--------------------------------------|-------|
| Composición de producto alqui, % en peso  | Alquilato & mezcla de nafta extraída |       |
| C9 otro   | 1.6                                  |       |
| Total C9  |                                      | 8.0   |
| Total C10-C11   | 9.0                                  | 9.0   |
| Total C12+  | 1.3                                  | 1.3   |
| suma  | 100.0                                | 100.0 |
| % 224-TMP/TMP total   | 62                                   |       |
| % Trimetilpentano/total C8  | 78                                   |       |
| % trimetilhexano/total C9   | 81                                   |       |

La composición de la gasolina (97) alquilada mezclada tuvo elevada selectividad por isoparafinas C<sub>7</sub> y C<sub>8</sub> vía alquilación directa de olefinas C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> con isobutano. El rendimiento total C<sub>7</sub> y C<sub>8</sub> es 66.4%. Las especies de hidrocarburo C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub> fueron principalmente isómeros de trimetilo (78.6 % en peso), los cuales son deseables dado que estas moléculas exhiben elevados números de Octano. El porcentaje de trimetilpentano en total C<sub>8</sub> fue 78 % en peso y el porcentaje de trimetilhexano en total C<sub>9</sub> fue 81% en peso. Entre los isómeros de trimetilpentano, el isómero más común fue 2,2,4-trimetilpentano. El porcentaje de 2,2,4-trimetilpentano respecto al total de isómeros de trimetilpentano C<sub>8</sub> fue 62%. Este valor de 2,2,4-trimetilpentano respecto al total de trimetilpentano C<sub>8</sub> fue mucho mayor que aquel del alquilado producido mediante procesos de alquilación con ácido sulfúrico. Los procesos de alquilación con ácido sulfúrico producen generalmente alquilado con aproximadamente 50 % en peso o menos de 2,2,4-trimetilpentano o menos, comparado con el C<sub>8</sub> total.

#### **Ejemplo 7: Simplificación de proceso mediante mezcla directa de nafta (45) de polímero conjunto extraído con productos (80) alquilados**

El proceso de hidrorregeneración para catalizador de líquido iónico usado can puede ser simplificado de manera significativa mezclando de nafta (45) de polímero conjunto extraído directamente con los productos (80) alquilados. El ejemplo 3 anterior mostró varios pasos requeridos para recuperar una corriente de nafta (45) de polímero conjunto extraído. Cuando se operaron las condiciones de hidrorregeneración en el reactor (100) de hidrogenación para producir en todas las veces una nafta de polímero conjunto con intervalo de ebullición de gasolina, entonces no se requirió aislar la nafta (45) de polímero conjunto extraído. Se ejecutó una mezcla directa mucho más simple de nafta (45) de polímero conjunto extraído a alquilado.

Con referencia a la figura 1, se realizó hidrorregeneración de catalizador (70) usado que era un catalizador de líquido iónico usado que contenía 5 % en peso de polímero conjunto, pasando el catalizador de líquido iónico a través de un reactor (100) de hidrogenación bajo atmósfera de H<sub>2</sub>. Se usó gas (90) de hidrógeno con más de 99 % de pureza en peso. La hidrorregeneración del catalizador de líquido iónico fue ejecutada en un reactor (100) de hidrogenación operado a 350°F (177°C), una presión de manómetro de 350 psi (2.4 MPa), 5000 pies cúbicos estándar de H<sub>2</sub>/bbl (0.89 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/l) de catalizador de líquido iónico, y 0.2 LHSV en presencia de un catalizador de hidrogenación que contenía Pt y Pd. El efluente de reactor de hidrogenación [efluente (10) de catalizador regenerado] fue separado hasta dar gas y líquido separado. En estas condiciones, 80 % en peso del polímero conjunto en el catalizador de líquido iónico fue convertido a un material de hidrocarburo liviano que tenía un punto de ebullición inferior a 475°F (246°C), y el catalizador de líquido iónico regenerado contenía menos de 1% de polímero conjunto. El gas de escape de la unidad de separación gas-líquido contenía principalmente H<sub>2</sub> y 6000 ppm de HCl.

Se mezcló el catalizador de líquido iónico regenerado que contenía nafta de polímero conjunto, es decir efluente

(10) de catalizador de líquido iónico regenerado, directamente con un efluente de un reactor (40) de alquilación. En este esquema de proceso, el hidrocarburo en los efluentes de reacción de alquilación, es decir isobutano, n-butano y alquilado, actuarán como un solvente (55) de extracción de polímero conjunto para extraer la nafta de polímero conjunto del catalizador de líquido iónico regenerado. El catalizador de líquido iónico y fase de hidrocarburo que contenía la nafta de polímero conjunto extraído y alquilado fueron separados por el catalizador y separador (500) de hidrocarburos que era un coalescedor. El coalescedor separó una corriente (60) de catalizador de líquido iónico para reciclaje de retorno al reactor (300) de alquilación. La corriente de hidrocarburo del catalizador y separador (500, es decir coalescedor) de hidrocarburo, que contenía la nafta (45) de polímero conjunto extraído combinada con los productos (80) alquilados del reactor (300) de alquilación, fue enviada a una columna de destilación para separación del producto. Las propiedades de producto de gasolina (97) alquilada mezclada producido mediante el esquema simplificado de mezcla de nafta extraída, son mostradas en la tabla 6.

Tabla 6

| Propiedades de gasolina alquilada mezclada que contenía nafta de polímero conjunto, preparada por mezcla directa |                    |  |
|--|--------------------|--|
|  | No. de Prueba ASTM | Mezcla directa de alquilado de gasolina con nafta de polímero conjunto extraído [mezcla como se produjo, 97] |
| IBP, °F  | D86-11b            | 107 (42 °C)  |
| 10%, °F  |                    | 168 (76 °C)  |
| 50%, °F  |                    | 209 (98 °C)  |
| 90%, °F  |                    | 288 (142 °C)   |
| Punto de ebullición final, °F  |                    | 406 (207 °C)   |
| Azúfre, ppm  | D7039-07           | <2   |
| Goma lavada, mg/100 mL   | D381-12            | <2   |
| Prueba de tira de Ag   | D4814-11b          | 0  |
| Prueba de tira de Cu (3h/50°C)   | D130-10            | 1a   |
| Número de Octano de investigación  | D2699-11e1         | 91   |
| Número de Octano de motor  | D2700-11e1         | 89   |
| AKI [(RON + MON)/2]  | D4814-11b          | 90   |
| Contenido de metilciclohexano  | D6729              | 140 ppm  |

Los resultados en la tabla 6 mostraron que el producto alquilado producido mediante este proceso simplificado era tan bueno como la mezcla (97) preparada a partir de alquilado (80) separado y nafta (45) de polímero conjunto extraído mostrada en la tabla 3. Este proceso simplificado eliminó un extractor, el tanque de solvente de extracción, el equipo de arrastre de solvente de extracción, y tanque de nafta de polímero conjunto extraído. La mezcla

simplificada directa de nafta (45) de polímero conjunto extraído redujo el coste para el equipo y también mejoró la confiabilidad en el proceso.

**Ejemplo 8: Contenido de metilciclohexano de alquilados a partir de diferentes procesos de alquilación y efecto de mezcla de nafta de polímero conjunto extraído**

- 5 Se examinó el contenido de metilciclohexano en alquilado hecho con diferentes catalizadores de alquilación y configuraciones de proceso. En la tabla 7 se resumen las mediciones de contenido de metilciclohexano de muestras de alquilado hecho con tres procesos diferentes de alquilación.

Tabla 7

| Efectos de procesos de alquilación y mezcla de nafta de polímero conjunto extraído sobre el contenido de metilciclohexano en la mezcla final de alquilado |                                     |   |                                    |
|---|-------------------------------------|---|------------------------------------|
| Proceso de alquilación  | Alimentación de olefina             | Alquilato   | Contenido de metilciclohexano, ppm |
| Proceso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | C <sub>4</sub> =                    | Sólo alquilato  | <10                                |
| Proceso de HF   | C <sub>3</sub> = y C <sub>4</sub> = | Sólo alquilato  | 40                                 |
| Proceso iónico líquido  | C <sub>3</sub> = y C <sub>4</sub> = | Sólo alquilato  | 30                                 |
| Proceso iónico líquido con mezcla directa de nafta de polímero conjunto extraído (Ejemplo 7)  | C <sub>3</sub> = y C <sub>4</sub> = | Mezcla de alquilado y nafta de polímero conjunto extraído | 140                                |

- 10 Se ha encontrado que la alquilación de isobutano con alimentación de olefina C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> o alimentación de olefina C<sub>4</sub> produce sólo cantidades muy pequeñas de metilciclohexano (menores a 50 ppm), independientes del proceso y catalizador de alquilación. Por ejemplo, el proceso de alquilación con ácido sulfúrico con alimentación de olefina C<sub>4</sub> produjo <10 ppm de metilciclohexano y el proceso de alquilación con ácido fluorhídrico con alimentación de olefina C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> produjo alquilado con 40 ppm de metilciclohexano. El proceso de alquilación con un catalizador de líquido iónico, como se reporta en el ejemplo 2, produjo alquilado con 30 ppm de metilciclohexano.

15 Cuando se mezcló la nafta de polímero conjunto extraído directamente con los productos (80) alquilados, la cantidad de metilciclohexano en la mezcla de alquilado aumentó a 140 ppm.

- 20 Se ha mostrado que la mezcla directa de nafta (45) de polímero conjunto extraído hidrogenada puede ser detectada mediante la presencia de metilciclohexano u otras moléculas nafténicas trazables, y pudo estimarse el nivel de mezcla. Con base en el contenido de metilciclohexano se estimó que aproximadamente 0.1 % en volumen de nafta (45) de polímero conjunto extraído estaba mezclado con los productos (80) alquilados en la mezcla final del ejemplo 7 a través de la mezcla directa.

- 25 El término transicional "comprende", que es sinónimo de "incluye" "contiene" o "se caracteriza por" es inclusivo o de extremo abierto y no excluye elementos o pasos de método adicionales, que no se citan. La frase transicional "consiste en" excluye cualquier elemento, paso o ingrediente no especificado en la reivindicación. La frase transicional "consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los materiales o pasos especificados "y aquellos que no afectan materialmente la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s)" de la invención reivindicada.

- 30 Para los propósitos de este documento y reivindicaciones anexas, a menos que se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades, porcentajes o proporciones, y otros valores numéricos usados en el documento y reivindicaciones, deben ser entendidos como modificados en todas las instancias por el término "aproximadamente". Además, todos los intervalos divulgados aquí incluyen los puntos finales y pueden ser combinados independientemente. Cuando quiera que se divulgue un intervalo numérico con un límite inferior y un límite superior, cualquier número que caiga dentro de este intervalo está divulgado también específicamente.

- 35 Para cualquier término, abreviatura o apócope, se entiende que tiene el significado usado ordinariamente por una

persona entrenada en la técnica en el momento en que se registra el documento. Las formas singulares "un", "uno" y "el/la" incluyen referencias plurales, a menos que se limiten expresa e inequívocamente a una instancia.

5 Este documento escrito usa ejemplos para divulgar la invención, incluyendo la mejor forma, y también para habilitar a cualquier persona experta en la técnica, para hacer y usar la invención. Muchas modificaciones de las realizaciones de ejemplo de la invención divulgadas anteriormente, ocurrirán fácilmente para aquellos expertos en la técnica. De acuerdo con ello, debe interpretarse que la invención incluye toda la estructura y métodos que caen dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. A menos que se especifique de otro modo, cuando se cita un tipo de elementos, materiales u otros componentes, de los cuales pueda seleccionarse un componente o mezcla de componentes, se pretende que incluya todas las combinaciones posibles de subtipos de los componentes listados y mezclas de ellos.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Una nafta de polímero conjunto extraído, que comprende un polímero conjunto hidrogenado, de un catalizador de líquido iónico usado, que tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos, y por lo menos 30 % en peso de nafticidad.
- 5 2. La nafta de polímero conjunto extraído de la reivindicación 1 que tiene adicionalmente por lo menos 60 % en peso de números de carbono en un intervalo de C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>; y/o que tiene por lo menos 40 % en peso de nafticidad.
3. La nafta de polímero conjunto extraído de las reivindicaciones 1 o 2,  
que tiene un RON de 60 o mayor; y/o  
que comprende adicionalmente por lo menos 3 % en peso de metilciclohexano y opcionalmente hasta 30 % en peso  
10 de metilciclohexano.
4. La nafta de polímero conjunto extraído de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que tiene por lo menos 10 % en peso de isoparafinas.
5. La nafta de polímero conjunto extraído de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que tiene una distribución de intervalo de punto de ebullición de 90°F a 474°F (32°C a 245°C).
- 15 6. Una gasolina alquilada mezclada, que comprende la nafta de polímero conjunto extraído definida en cualquiera de las reivindicaciones 1-5 y productos alquilados.
7. La gasolina alquilada mezclada de la reivindicación 6,  
en la que la gasolina alquilada mezclada comprende más de 40 % en peso de hidrocarburos C<sub>7</sub> y C<sub>8</sub>; y/o  
en la que la gasolina alquilada mezclada comprende más de 50 % en peso de isómeros de trimetilo en  
20 hidrocarburos C<sub>8</sub>.
8. La gasolina alquilada mezclada de las reivindicaciones 6 o 7,  
en la que la gasolina alquilada mezclada comprende por lo menos 0.01 % en peso a 20.00 % en peso de la nafta de polímero conjunto extraído; y/o  
en la que la gasolina alquilada mezclada comprende más de 50 ppm en peso de metilciclohexano.
- 25 9. La gasolina alquilada mezclada de cualquiera de las reivindicaciones 6-8,  
en la que la gasolina alquilada mezclada tiene una goma lavada con solvente inferior a 5.0 mg/100 mL; y/o  
en la que la gasolina alquilada mezclada tiene un ligero deslustre o no tiene deslustre en una prueba de tira de plata y una calificación de 1a o 1b en una prueba de tira de cobre; y/o  
en la que la gasolina alquilada mezclada tiene un AKI de 87 to 95.
- 30 10. Un proceso para hacer una nafta de polímero conjunto extraído que comprende:
  - a. Regeneración de un catalizador de líquido iónico usado que comprende un polímero conjunto en un reactor de hidrogenación, para hacer un efluente de catalizador regenerado, en el que el reactor de hidrogenación pone en contacto el catalizador de líquido iónico usado con hidrógeno y un catalizador de hidrogenación, y la hidrogenación es llevada a cabo a presión de válvula de hidrógeno de 50 a 3000 psi (0.3 a 21 MPa);
  - 35 b. mezcla del efluente de catalizador regenerado o un líquido separado del efluente de catalizador regenerado, con un solvente de extracción de polímero conjunto; y
  - c. separación del solvente de extracción de polímero conjunto para producir la nafta de polímero conjunto extraído; en la que la nafta de polímero conjunto extraído tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos, y por lo menos 30 % en peso de nafticidad,
  - 40 en la que por lo menos una porción del solvente de extracción de polímero conjunto viene de un efluente de un reactor de alquilación.
11. Un proceso de alquilación integrada, que comprende:
  - a. regeneración de un catalizador de líquido iónico usado que comprende un polímero conjunto, en un reactor de

hidrogenación para hacer un efluente de catalizador regenerado, en el que las condiciones en el reactor de hidrogenación son seleccionadas para producir una nafta de polímero conjunto hidrogenado que tiene un punto de ebullición final inferior a 246°C (475°F), un Número de Bromo de 5 o menos y por lo menos 30 % en peso de nafticidad;

5 b. mezcla del efluente de catalizador regenerado o un líquido separado del efluente de catalizador regenerado con un efluente de un reactor de alquilación para hacer una mezcla; y

c. separación de una corriente de catalizador de líquido iónico de la mezcla hecha en el paso b) para producir una gasolina alquilada mezclada que comprende más de 50 ppm en peso de metilciclohexano.

12. El proceso de la reivindicación 10, en el que:

10 la hidrogenación es llevada a cabo a una temperatura de -20 °C a 400 °C, o 50 °C a 300 °C; y/o

un tiempo de contacto de hidrogenación es de 0.1 minuto a 24 horas, o 10 minutos a 12 horas; y/o

una relación de alimentación de catalizador de líquido iónico usado a hidrogenación es de 0.1 a 10 vol/vol/hora.

15 13. El proceso de alquilación integrada de la reivindicación 11, en el que las condiciones en el reactor de hidrogenación son seleccionadas para producir el polímero conjunto hidrogenado que tiene por lo menos 3 % en peso de metilciclohexano.

FIGURA 1

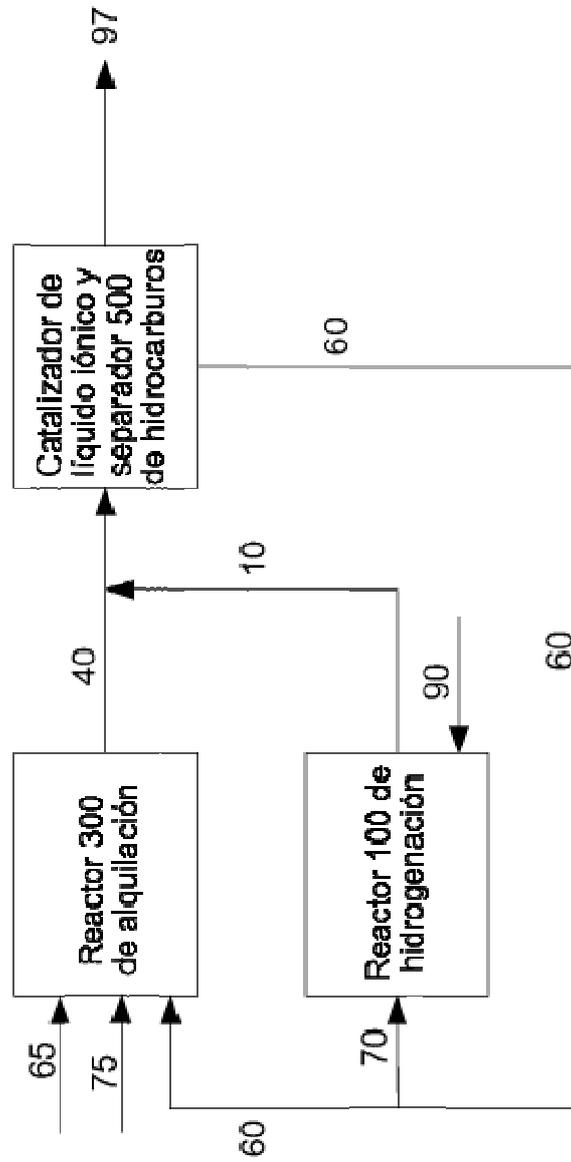


FIGURA 2

