POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY 93 600

Patent dodatkowy do patentu nr ————

Zgłoszono: 14.08.74 (P. 173482)

Pierwszeństwo: ————

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: **31.12.77**

MKP **C07c 3/54**

Int. Cl.[2] **C07C 3/54**

CZYTELNIA Urzędu Patentowego Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: ————

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób alkilowania węglowodorów izoparafinowych za pomocą węglowodorów olefinowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania węglowodorów izoparafinowych, takich jak izobutan, za pomocą węglowodorów olefinowych, takich jak olefiny C_3—C_5, przy użyciu fluorowodoru jako katalizatora reakcji, prowadzący do powstawania węglowodorowych składników paliwa do silników.

Alkilowanie węglowodorów izoparafinowych, takich jak izobutan, izopentan itp. za pomocą węglowodorów olefinowych, takich jak propylen, butyleny, amyleny, oraz związków o działaniu węglowodorów olefinowych takich jak chlorowcoalkile C_3—C_5, przy użyciu fluorowodorku jako katalizatora, jest dobrze znanym i ważnym technicznie sposobem wytwarzania węglowodorów, których zakres temperatur wrzenia jest podobny do temperatury wrzenia benzyny. Węglowodory C_5—C_{10} wytwarzane zwykle w procesie alkilowania węglowodorów izoparafinowych węglowodorami olefinowymi są nazywane „alkilatem". Alkilat jest szczególnie użyteczny, jako składnik mieszanek paliwowych do silników ze względu na wysokie oktanowe wartości znamionowe w silnikach i w badaniach. Może on być używany do polepszenia ogólnej oktanowej wartości znamionowej benzyny, po to, aby sprostać wymaganiom nowoczesnych silników samochodowych. Szczególnie ważne jest zastosowanie wysokooktanowych alkilatowych składników do uzyskiwania paliwa do silników o dobrej jakości wówczas, gdy niepożądane jest używanie alkilowych pochodnych ołowiu do paliw w celu uzyskania odpowiedniej liczby oktanowej paliwa.

2

Celem udoskonalania sposobu alkilowania jest opracowanie korzystniejszego z ekonomicznego punktu widzenia sposobu alkilowania katalizowanego przez fluorowodór w porównaniu ze znanymi sposobami, jak również zrealizowanie możliwości wytwarzania alkilatu o wyższej znamionowej wartości oktanowej w silnikach i w badaniach w porównaniu z produktami otrzymywanymi według znanych sposobów.

Ogólnie, w przemysłowych sposobach alkilowania węglowodorów izoparafinowych za pomocą węglowodorów olefinowych, stosuje się izobutan jako reagent izoparafinowy oraz propylen, butyleny, amyleny lub ich mieszaniny jako reagent olefinowy. Według znanych sposobów izobutan i węglowodory olefinowe kontaktuje się w reaktorach do alkilowania z fluorowodorem stosowanym jako katalizator i miesza do utworzenia emulsji (mieszaniny reakcyjnej w procesie alkilowania). Po zakończeniu reakcji alkilowania między izobutanem i węglowodorami olefinowymi mieszaninę reakcyjną złożoną z węglowodorów i katalizatora wyprowadza się z reaktora i pozostawia do rozdzielenia na niemieszające się wzajemnie warstwy węglowodorową i katalizatora. Oddzieloną następnie warstwę katalizatora wprowadza się ponownie do obiegu do reaktora, wykorzystując ją do dalszego katalizowania. Oddzieloną warstwę węglo-

wodorową poddaje się obróbce, zwykle poprzez frakcjonowanie. Uzyskuje się przy tym produkt alkilowany i wyodrębnia się nieprzereagowany izobutan, który kieruje się z etapu frakcjonowania do reaktora alkilowania w celu dalszego wykorzystania.

Stwierdzono, że w celu otrzymania alkilatu o wysokiej jakości należy utrzymywać w wąskim zakresie temperaturę reaktora, względne ilości katalizatora i wprowadzanych węglowodorów, moc katalizatora oraz inne parametry procesu. Jednym z istotnych warunków wytwarzania wysokooktanowego alkilatu w reakcji alkilowania katalizowanej przez fluorowodór jest zachowywanie w mieszaninie wprowadzanej do reaktora do alkilowania stosunku molowego izobutan: węglowodory olefinowe wynoszącego co najmniej 10 : 1. Stosunek molowy izobutanu do węglowodorów olefinowych w mieszaninie węglowodorów wprowadzanej do reaktora do alkilowania jest zwykle nazywany „zewnętrznym" stosunkiem molowym izobutan węglowodory olefinowe. Należy go odróżniać od stosunku molowego izobutanu do węglowodorów olefinowych w mieszaninie reakcyjnej wytworzonej wewnątrz reaktora do alkilowania, ten drugi stosunek jest zwykle nazywany „wewnętrznym" stosunkiem molowym węglowodór izoparafinowy/węglowodory olefinowe. Jakość alkilatu wytwarzanego w procesach alkilowania katalizowanych przez fluorowodór jest znacznie polepszana przez zwiększanie zewnętrznego stosunku molowego izobutan /węglowodory olefinowe, a nie ulega polepszeniu przy wzroście wewnętrznego stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe. Oznacza to, że istotnym czynnikiem jest wyłącznie stosunek izobutanu do węglowodorów olefinowych w mieszaninie węglowodorów wprowadzanej do reaktora do alkilowania, ponieważ właśnie ten stosunek, a nie stężenie izobutanu w mieszaninie reakcyjnej znajdującej się wewnątrz reaktora, decyduje o powstawaniu wysokooktanowego produktu reakcji katalizowanej przez fluorowodór.

Odwrotna sytuacja występuje w przypadku alkilowania katalizowanego przez kwas siarkowy, kiedy to jakość produktu alkilowania jest polepszana przez zwiększenie wewnętrznego molowego stosunku izobutan/węglowodory olefinowe, tj. przez zwiększenie stężenia izobutanu w mieszaninie reakcyjnej znajdującej się wewnątrz reaktora do alkilowania. Stwierdzono, że w procesie alkilowania katalizowanym przez fluorowodór pożądane jest wprowadzanie do reaktora mieszaniny węglowodorów o najwyższym dopuszczalnym z ekonomicznego punktu widzenia stosunku molowym izobutan/węglowodory olefinowe, dzięki temu bowiem polepsza się jakość produktu alkilowania. Polepszenie jakości uzewnętrznia się przez zwiększenie oktanowej wartości znamionowej produktu alkilowania przy zwiększaniu zewnętrznego stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe. Tak więc według znanych sposobów postępowania znaczne ilości nieprzereagowanego izobutanu muszą być przepuszczane przez reaktor oraz zawracane do reaktora po rozfrakcjonowaniu warstwy węglowodorowej oddzielonej w odstojniku.

Frakcjonowanie oddzielonej warstwy węglowodorowej ma na celu rozdzielenie nadmiaru nieprzereagowanego izobutanu od wyżej wrzącego produktu alkilowania. W znanych sposobach alkilowania katalizowanych przez fluorowodór duże ilości nieprzereagowanego izobutanu muszą być przepuszczane przez reaktor do alkilowania i odstojnik oraz oddzielone od produktu alkilowania poprzez frakcjonowanie. Wymaga to na etapie frakcjonowania stosowania aparatów o dużej pojemności i pociąga za sobą duże zużycie energii niezbędnej do przeprowadzenia izobutanu w stan pary w celu oddzielenia go od wyżej wrzącego alkilatu.

Według znanych sposobów rozwiązywano zagadnienie dużych wymaganych ilości izobutanu przez np. utrzymywanie emulsji (mieszaniny reakcyjnej w procesie alkilowania), złożonej z fluorowodoru jako katalizatora, izobutanu i produktów reakcji, w ciągłym obiegu poprzez reaktor do alkilowania. Miało to na celu wykorzystanie izobutanu zawartego w mieszaninie reakcyjnej w charakterze niezbędnego nadmiaru izobutanu. Taka metoda zwiększania stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe okazała się użyteczna w procesie alkilowania katalizowanym przez kwas siarkowy, ponieważ jakość powstającego w tej reakcji produktu alkilowania polepsza się ze wzrostem wewnętrznego molowego stosunku izobutan/węglowodory olefinowe, a więc ze zwiększaniem stężenia węglowodoru izoparafinowego w mieszaninie reakcyjnej znajdującej się wewnątrz reaktora do alkilowania. Zgodnie z tym pierwotnym sposobem alkilowania katalizowanego przez fluorowodór, emulsję odprowadzano z reaktora do alkilowania i wprowadzano ją tam ponownie wraz z porcją świeżego reagenta olefinowego oraz świeżego i będącego w obiegu węglowodoru izoparafinowego. Sposób utrzymywania emulsji w ciągłym obiegu zmodyfikowano poprzez przepuszczenie mieszaniny reakcyjnej (emulsji) złożonej z fluorowodoru jako katalizatora, węglowodoru izoparafinowego i produktów reakcji z pierwszej strefy alkilowania do drugiej strefy alkilowania, gdzie emulsję kontaktowano ze świeżo doprowadzanym reagentem olefinowym. W drugiej strefie przebiegało dalsze alkilowanie. Te wczesne usiłowania, zmierzające do osiągnięcia dużego wewnętrznego molowego stosunku węglowodór izoparafinowy/węglowodory olefinowe w reaktorze do alkilowania w sposób analogiczny do sposobów stosowanych przy alkilowaniu katalizowanym przez kwas siarkowy, nie doprowadziły do polepszenia jakości produktu alkilowania katalizowanego przez fluorowodór i zostały zaniechane w skali przemysłowej.

Stwierdzono, że jakość produktu alkilowania katalizowanego przez fluorowodór zostaje polepszona jedynie przez zwiększenie zewnętrznego stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe, jakość ta nie ulega natomiast polepszeniu poprzez zwiększanie wewnętrznego stosunku izobutan/węglowodory olefinowe. Ustalono, że pod tym względem optymalne warunki prowadzenia procesu alkilowania katalitycznego przez fluorowodór nie są podobne do optymalnych warunków prowadzenia

procesu alkilowania katalizowanego przez kwas siarkowy. Uzyskanie wymaganego zewnętrznego stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe w mieszaninie węglowodorów wprowadzanej do reaktora do alkilowania katalizowanego przez fluorowodór zmusza więc nadal do pokonywania trudności w skali przemysłowej i jest związane ze znacznymi kosztami.

Według znanych sposobów alkilowania uzyskanie wymaganego wysokiego zewnętrznego molowego stosunku izobutan/węglowodory olefinowe pociąga za sobą konieczność przerabiania, oddzielania i utrzymywania w obiegu nadmiarowych ilości izobutanu. Zagadnienie to rozwiązuje sposób według wynalazku. Rozmaite były przyczyny prowadzenia alkilowania w kilku reaktorach według znanych sposobów, nigdy jednak taką przyczyną nie było dążenie do osiągnięcia zwiększonego stosunku molowego węglowodorów izoparafinowy/ węglowodory olefinowe w mieszanine wprowadzanej do reaktora, co stanowi cel sposobu według wynalazku. Tak np. w opisie patentowym St. Zjedn. Amer. nr 2 256 880 zaleca się stosowanie kilku reaktorów i odstojników w procesie katalizowanego przez kwas siarkowy alkilowania węglowodoru izoparafinowego węglowodorami olefinowymi. Oddzielone warstwy węglowodorowe uzyskane z każdego układu reaktor-odstojnik poddaje się pomiędzy kolejnymi stopniami destylacji równowagowej w celu rozdzielenia par węglowodoru izoparafinowego od wyżej wrzącego produktu alkilowania, który pozostaje w czasie destylacji w stanie ciekłym. Pary węglowodoru izoparafinowego są skraplane i wprowadzane do obiegu ciągłego. Część ciekłego produktu reakcji alkilowania może zostać wprowadzona do następnego stopnia, ale co najmniej część cieczy pozostającej po destylacji równowagowej pomiędzy poszczególnymi stopniami jest kierowana bezpośrednio do frakcjonowania w celu wyodrębnienia produktu.

Zgodnie z wyżej przytoczonym opisem patentowym unika się akumulowania produktu reakcji alkilowania w reaktorach oraz stosuje się bardzo małe stosunki molowe węglowodór izoparafinowy/ /węglowodory olefinowe w strefie reakcyjnej, jest to sprzeczne ze sposobem według wynalazku, w którym jako katalizator używa się fluorowodoru. W opisie patentowym St. Zjedn. Amer nr 2 820 073 również zaleca się stosowanie kilku reaktorów i odstojników w procesie alkilowania węglowodoru izoparafinowego węglowodorami olefinowymi, lecz zaleca się też przeprowadzenie frakcjonowania pomiędzy każdym kolejnym stopniem. Ma to na celu wydzielenie nieprzereagowanego węglowodoru izoparafinowego w oddzielonej warstwie węglowodorowej i oddzielenia go od zawartego w tej warstwie produktu rakcji alkilowania. Tak wydzielony węglowodór izoparafinowy uzyskuje się w postaci pary, którą skrapla się i wprowadza do kolejnego stopnia. Produkt reakcji jest przy tym również uzyskiwany.

W opisie patentowym St. Zjedn. Amer. nr 3 007 983 zaleca się stosowanie dwu reaktorów i odstojników w procesie alkilowania węglowodoru izoparafinowego węglowodorami olefinowymi. Uzyskaną z każdego stopnia oddzieloną warstwę węglowodorową poddaje się destylacji równowagowej w celu rozdzielenia węglowodoru izoparafinowego w postaci pary od wyżej wrzącego produktu reakcji alkilowania, pozostającego w stanie ciekłym. Pary węglowodoru izoparafinowego skrapla się i wprowadza do następnego stopnia. Produkt reakcji alkilowania uzyskuje się w postaci ciekłej. Zalecenia zawarte w omawianym opisie patentowym odnoszą się głównie do samorzutnego ochładzania w alkilowaniu katalizowanym przez kwas siarkowy. W opisie patentowym St. Zjedn. Amer. nr 3 236 912 zaleca się alkilowanie izobutanu propylenem i butylenami w jednym układzie reaktor-odstojnik z utworzeniem pierwszego produktu reakcji alkilowania oraz alkilowanie izobutanu etylenem w drugim układzie reaktor-odstojnik z utworzeniem drugiego produktu reakcji alkilowania. Etylen przepuszcza się przez pierwszy układ reaktor-odstojnik, wraz z propylenem, butylenami i izobutanem, ale nie ulega on tu reakcji. W przypadku gdy pożądane jest otrzymanie mieszaniny pierwszego i drugiego produktu reakcji alkilowania, oddzieloną warstwę węglowodorową, zawierającą nieprzeragowany etylen, uzyskaną z pierwszego układu reaktor-odstojnik, wprowadza się bezpośrednio do drugiego układu reaktor-odstojnik. Tu etylen zawarty w oddzielonej warstwie węglowodorowej reaguje z izobutanem. Przyczyną tego, że etylen może być przepuszczony przez pierwszy układ reaktor-odstojnik i nie brać udziału w reakcji alkilowania jest fakt, że fluorowodór i kwas siarkowy nie katalizują reakcji alkilowania etylenu z węglowodorem izoparafinowym. Gdyby etylen mógł reagować z utworzeniem alkilatu w warunkach typowych dla reakcji alkilowania z udziałem propylenu lub butylenów, wówczas uległ by on reakcji w pierwszym układzie reaktor-odstojnik. W warunkach reakcji alkilowania z udziałem propylenu i butylenów etylen w kontakcie z katalitycznie działającym fluorowodorem tworzy stabilny fluorek stylu. Związek ten jest nie aktywny w reakcji alkilowania.

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania izobutanu za pomocą olefin C_3-C_5 przy zastosowaniu fluorowodoru jako katalizatora tej reakcji, prowadzący do powstawania alkilatu o wysokiej jakości, doskonale nadającego się jako składnik mieszanki paliwowej do silników.

W sposobie według wynalazku stosuje się zwiększanie zewnętrznego stosunku molowego węglowodór izoparafinowy/węglowodory olefinowe, oraz zmniejszone są wymagania dotyczące frakcjonowania w celu oddzielenia produktu alkilowania od nieprzereagowanego węglowodoru izoparafinowego, który powinien być zawracany do obiegu w reaktorze alkilowania.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania produktów reakcji alkilowania z udziałem węglowodoru izoparafinowego i węglowodorów jednoolefinowych, takich jak propylen, butyleny i amyleny, obejmującego następujące stopnia: zmieszanie perwszej porcji węglowodoru jednoolefinowego z węglowodorem izoparafinowym i skontaktowanie tak otrzymanej pierwszej mieszaniny węglowodo-

rowej z pierwszą warstwą katalizatora alkilowania, którym jest fluorowodór, w pierwszej strefie reakcji alkilowania w warunkach alkilowania katalizowanego przez fluorowodór, co prowadzi do powstania pierwszej mieszaniny reakcyjnej procesu alkilowania, wyprowadzenie pierwszej mieszaniny reakcyjnej procesu alkilowania z pierwszej strefy reakcji alkilowania, rozdzielenie pierwszej mieszaniny reakcyjnej na pierwszą oddzieloną warstwę węglowodorową i pierwszą warstwę katalizatora, którym jest fluorowodór i zawrócenie pierwszej warstwy katalizatora do pierwszej strefy reakcji alkilowania zmieszanie drugiej porcji węglowodoru jednoolefinowego z co najmniej częścią pierwszej oddzielonej warstwy węglowodorowej i skontaktowanie tak otrzymanej drugiej mieszaniny węglowodorowej z drugą warstwą katalizatora alkilowania, którym jest fluorowodór, w drugiej strefie alkilowania w warunkach, alkilowania katalizowanego przez fluorowodów, co prowadzi do powstania drugiej mieszaniny reakcyjnej procesu alkilowania, wyprowadzenie drugiej mieszaniny reakcyjnej procesu alkilowania z drugiej strefy reakcji alkilowania, rozdzielenie drugiej mieszaniny reakcyjnej na drugą oddzieloną worstwę wzglowodorów i drugą warstwę katalizatora, którym jest fluorowodór i zawrócenie drugiej warstwy katalizatora do drugiej strefy reakcji alkilowania, frakcjonowanie drugiej oddzielonej warstwy węglowodorów prowadzące do strumienia produktu wyżej wrzącego i do strumienia niżej wrzącego węglowodoru izoparafinowego, zawrócenie strumienia węglowodoru izoparafinowego do pierwszej strefy reakcji alkilowania i uzyskanie produktu reakcji alkilowania ze strumieniem produktu.

Najważniejsze zalety sposobu według wynalazku w porównaniu ze znanymi sposobami alkilowania polegają na znacznym zmniejszeniu ogólnej ilości nadmiarowego izobutanu wymaganej w stosunku do ilości reagenta olefinowego w tym procesie. Dzięki wprowadzeniu do pierwszego reaktora alkilowania całkowitej ilości izobutanu w mieszaninie z częścią węglowodorów olefinowych uzyskuje się odpowiedni zewnętrzny molowy nadmiar izobutanu w stosunku do ilości użytych węglowodorów olefinowych przy znacznie mniejszej wymaganej w pierwszej katalizowanej przez fluorowodór reakcji alkilowania ilości izobutanu. Oddzieloną warstwę węglowodorową, uzyskaną z pierwszego odstojnika, miesza się następnie z drugą porcją węglowodorów olefinowych z utworzeniem drugiej mieszanki węglowodorów, zasilającej drugi reaktor do alkilowania. Mieszanka ta kontaktuje się z drugą warstwą katalizatora, którą jest fluorowodór. W ten sposób ta sama, stosunkowo niewielka ilość izobutanu, jest wykorzystywana do osiągnięcia pożądanego molowego nadmiaru izobutanu w obydwu, to jest w pierwszej i w drugiej, mieszankach węglowodorowych, zasilających odpowiednie reaktory do alkilowania. Oddzielona warstwa węglowodorowa, uzyskana z drugiego odstojnika, jest następnie frakcjonowana w celu oddzielenia i zawrócenia nieprzereagowanego izobutanu do pierwszego reaktora oraz uzyskania pożądanego produktu reakcji alkilowania. Ilość izobutanu, która musi

przy tym zostać oddzielona przez frakcjonowanie i zawrócona, jest znacznie mniejsza od ilości stosowanej w znanych sposobach alkilowania izobutanu za pomocą węglowodorów olefinowych, katalizowanego przez fluorowodór, przy takim samym zewnętrznym stosunku molowym izobutan/węglowodory olefinowe. Można też alternatywnie zastosować normalną ilość izobutanu do zasilania pierwszego reaktora do alkilowania, otrzymując alkilat o wyższej liczbie oktanowej w porównaniu z alkilatem otrzymywanym według znanych sposobów alkilowania.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, nieprzereagowany węglowodór izoparafinowy zawarty w oddzielonej warstwie węglowodorowej uzyskiwanej z pierwszego układu reaktor-odstojnik, jest mieszany z drugą porcją zasilających węglowodorów olefinowych w celu osiągnięcia wysokiego zewnętrznego stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe w mieszaninie węglowodorowej zasilającej drugi reaktor do alkilowania. Ta druga węglowodorowa mieszanina zasilająca jest następnie kontaktowana w drugim reaktorze z drugą warstwą katalizatora, którym jest fluorowodór. Druga porcja zasilających węglowodorów olefinowych jest mieszana z pierwszą oddzieloną warstwą węglowodorową na zewnątrz drugiego reaktora. Tak otrzymaną mieszaninę zasilających węglowodorów olefinowych i oddzielonej warstwy węglowodorowej wprowadza się następnie do drugiego reaktora. Zapewnia to znaczny wzrost zewnętrznego stosunku molowego węglowodór izoparafinowy/węglowodory olefinowe, co pozwala na otrzymywanie z drugiego reaktora alkilatu o wysokiej jakości.

Wbrew temu, znane sposoby, według których do zasilania kilku stref alkilowania stosowano izobutan w mieszaninie z fluorowodorem, będącym katalizatorem, nie wykorzystywały izobutanu do osiągnięcia wysokiego zewnętrznego stosunku molowego węglowodór izoparafinowy/węglowodory olefinowe. Było to przyczyną złej jakości alkilatu. Załączony rysunek ilustruje schematycznie korzystną realizację sposobu według wynalazku. W szczególnym omawianym przypadku alkilowanym węglowodorem jest izobutan zaś reagentem olefinowym jest mieszanina propylenu i butylenów.

Zakres sposobu według wynalazku nie ogranicza się do omawianego przypadku. Na podstawie załączonego opisu jest rzeczą zrozumiałą dla fachowców, że w sposobie według wynalazku można stosować inne odpowiednie reagenty, a sposób może być zrealizowany odmiennie. Zgodnie z rysunkiem, typową zasilającą olefinową mieszaninę alkilującą wprowadza się w sposób ciągły poprzez przewód **1** z szybkością około 300 moli propylenu na godzinę i 300 moli butylenów na godzinę. Mieszanina ta zawiera niewielkie ilości innych węglowodorów, występujących zwykle w przemysłowej mieszaninie olefinowej, aczkolwiek nie potrzebnych do przeprowadzenia procesu, a mianowicie: 120 moli izobutanu na godzinę, 35 moli n-butanu na godzinę i 70 moli propanu na godzinę. Dostarczana w sposób ciągły zasilająca mieszanina olefinowa dzielona jest w przewodzie **1** na strumienie

o równej objętości, które wprowadza się do przewodów 2 i 3. Każdy ze strumieni zasilającej mieszaniny olefinowej przepływa odpowiednio przez przewody 2 i 3 z szybkościami: 150 moli propylenu na godzinę, 150 moli butylenów na godzinę, 60 moli izobutanu na godzinę 17,5 mola n-butanu na godzinę, 35 mola propanu na godzinę. Typowy pochodzący z zewnątrz, gotowy izobutan wprowadza się do procesu poprzez przewód 4, ładuje do przewodu 2 i miesza tam z częścią zasilającej mieszaniny olefinowej. Strumień gotowego izobutanu przepuszcza się przez przewód 4 z szybkością 500 moli izobutanu na godzinę. Strumień ten zawiera typowe ilości zbędnych niereaktywnych węglowodorów, takich jak n-butan w ilości około 15 moli na godzinę i propan w ilości około 10 moli/godz.

Mieszanina gotowego izobutanu i części zasilającej mieszaniny olefinowej przepływa przez przewód 2, gdzie zostaje zmieszana z izobutanem z obiegu, wprowadzanym z przewodu 24. Izobutan z obiegu wprowadzany jest do przewodu 2 z szybkością 3550 moli na godzinę. W obiegu, ze względu na niedoskonałe frakcjonowanie znajdują się wraz z nim niektóre inne niereaktywne węglowodory, takie jak n-butan w ilości 525 moli na godzinę i propan w ilości 225 moli na godzinę. Łączny załadunek węglowodorów do reaktora 5 wynosi 150 moli propylenu na godzinę, 150 moli butylenów na godzinę, 4110 moli izobutanu na godzinę, wraz z węglowodorami niereaktywnymi, takimi jak propan w ilości 270 moli na godzinę i n-butan w ilości 557,5 moli na godzinę. Zewnętrzny stosunek molowy izobutan/węglowodory olefinowe w mieszaninie zasilającej reaktor 5 wynosi zatem 13,7. Połączone strumienie zasilające wprowadza się poprzez przewód 2 do reaktora 5 gdzie miesza się je z typowym katalizatorem alkilowania, którym jest fluorowodór, z utworzeniem mieszaniny reakcyjnej. Fluorowodór, będący katalizatorem, alkilowania, wprowadza się do reaktora 5 poprzez przewód 10.

Katalizator zawiera około 85% wagowych kwasu, mniej niż 1% wagowy wody a pozostałość stanowi typowy rozcieńczalnik organiczny. Parametrami katalizowanego przez fluorowodór alkilowania, zachowywanymi w reaktorze 5, jest temperatura wynosząca około 32—38°C oraz ciśnienie, które powinno zapewniać utrzymywanie węglowodorów i katalizatora w stanie ciekłym. Stosowany stosunek objętościowy katalizator/węglowodory zawarty jest w zakresie od około 1 : 1 do około 2 : 1. Ciepło reakcji alkilowania odprowadza się z reaktora 5 za pomocą pośredniej wymiany cieplnej. Wodę chłodzącą wprowadza się do reaktora 5 przewodem 6. Ulega ona pośredniej wymianie cieplnej z mieszaniną reakcyjną. Zużytą wodę chłodzącą wyprowadza się przewodem 7. Czas kontaktu mieszaniny reakcyjnej w reaktorze 5 wynosi od około 0,1 minuty do około 5 minut, po czym mieszaninę odprowadza się z reaktora i przewodem podaje ją do odstojnika 9. W odstojniku 9 pozostawia się mieszaninę reakcyjną bez mieszania, następuje tu rozdzielenie na cięższą warstwę katalizatora, którym jest fluorowodór i lżejszą warstwę utworzoną przez węglowodorowe składniki

mieszaniny reakcyjnej. Przez przewód 10 odprowadza się warstwę katalizatora z dolnej części odstojnika 9 i wprowadza ją ponownie do reaktora 5 w celu dalszego wykorzystania w katalizowaniu reakcji. Aby zregenerować katalizator stosowany w reaktorze 5 należy ciekły strumień katalizatora doprowadzić z przewodu 10 do typowego urządzenia regeneracyjnego.

Pierwszą oddzieloną warstwę węglowodorową, utworzoną w odstojniku 9, odprowadza się z górnej części odstojnika przewodem 11, wprowadza do przewodu 3 i miesza tu z pozostałą częścią zasilającej mieszaniny olefinowej. Pierwsza oddzielona warstwa węglowodorowa przechodząca przez przewód 11 składa się z izobutanu w ilości około 3800 moli na godzinę, n-butanu w ilości około 557,5 moli na godzinę, propanu w ilości około 280 moli na godzinę i alkilatu w ilości około 300 moli na godzinę, nie zawiera ona węglowodorów olefinowych. Połączony węglowodorowy załadunek wprowadzany do reaktora 12 przewodem 3 zawiera około 3860 moli izobutanu na godzinę, 150 moli propylenu na godzinę, 150 moli butylenów na godzinę, 575 moli n-butanu na godzinę, 315 moli propanu na godzinę i 300 moli alkilatu na godzinę. Zewnętrzny molowy stosunek izobutan/węglowodory olefinowe w węglowodorowym załadunku reaktora 12 wynosi więc około 13 : 1. Parametry reakcji w reaktorze 12 są podobne do parametrów reakcji w reaktorze 5, to znaczy temperatura około 32—38°C, stosunek objętościowy kwas/węglowodory od około 1 : 1 do około 2 : 1 i ciśnienie niezbędne do utrzymania składników mieszaniny reakcyjnej w stanie ciekłym. Fluorowodór stosowany jako katalizator zawierający 85% wagowych kwasu, mniej niż 1% wagowy wody i pozostałość stanowiącą rozcieńczalnik organiczny, wprowadza się do reaktora 12 przewodem 19, dokładnie miesza z wprowadzaną przez przewód 3 zasilającą mieszaninę węglowodorową, tworzy się w ten sposób druga mieszanina reakcyjna. Wodę chłodzącą wprowadza się przez przewód 13. Ulega ona pośredniej wymianie cieplnej z mieszaniną reakcyjną zawartą w reaktorze 12. Zużytą wodę chłodzącą odprowadza się przewodem 14. Czas kontaktu w reaktorze 12 wynosi od około 0,1 minuty do około 5 minut, po czym mieszaninę reakcyjną odprowadza się z reaktora 12 i przez przewód 15 kieruje do dojrzewalnika 16. Mieszaninę reakcyjną złożoną z katalizatora, reagentów i produktu reakcji utrzymuje się w dojrzewolniku 16 przez około 10 minut, zachowując temperaturę i ciśnienie analogiczne, jak w reaktorze 12.

Następnie mieszaninę reakcyjną odprowadza się z dojrzewalnika i kieruje przewodem 17 do odstojnika 18. W odstojniku 18 pozostawia się mieszaninę reakcyjną bez mieszania w celu ułatwienia rozdziału na warstwy katalizatora i węglowodorową. Cięższą warstwę katalizatora odprowadza się z dolnej części odstojnika 18 przez przewód 19 i zawraca do obiegu do reaktora 12 dla dalszego wykorzystania jej jako katalizatora. W razie potrzeby, część katalizatora z przewodu 14 może być poddana typowej regeneracji. Drugą oddzieloną warstwę węglowodorową usuwa się z odstoj-

nika 18 i wprowadza przewodem 20 do odpędowej kolumny izobutanu 21 z szybkością około 325 moli propanu na godzinę, 3550 moli izobutanu na godzinę, 575 moli n-butanu na godzinę i 600 moli alkilatu/węglowodorów C_5+/na godzinę. W odpędowej kolumnie izobutanu 21 przebiega frakcjonowanie drugiej oddzielonej warstwy węglowodorowej z wydzieleniem lżejszego strumienia izobutanu do obiegu i cięższego strumienia alkilatu. Do typowego frakcjonowania prowadzonego w odpędowej kolumnie izobutanu 21 wykorzystuje się typowe oprzyrządowanie pomocnicze, znane i nie pokazane na rysunku, takie jak podgrzewacz skroplonych par, regulator odcieku, półki itd. Alkilat usuwa się z dolnej części odpędowej kolumny izobutanu 21 przewodem 22, wyprowadza z układu z szybkością 600 moli na godzinę i wykorzystuje do paliwa do silników lub do innych potrzeb. n-Butan, będący ubocznym produktem omawianego procesu, odprowadza się jako strumień boczny przewodem 23 z szybkością 50 moli na godzinę. Znajdujący się w obiegu izobutan odprowadza się z przewodem 24 z górnych półek odpędowej kolumny izobutanu 21 jako strumień boczny. Obiegowy strumień izobutanu usuwa się z odpędowej kolumny izobutanu 21 przewodem 24 z szybkością 3320 moli izobutanu na godzinę, 500 moli n-butanu na godzinę i 225 moli propanu na godzinę.

Zgodnie z wyżej podanym opisem, obiegowy strumień izobutanu z przewodu 24 wprowadza się do przewodu 2. Strumień odprowadzany ze szczytu odpędowej kolumny izobutanu 21 przepuszcza się przez przewód 25 do typowej odpędowej kolumny propanu 26 z szybkością 100 moli propanu na godzinę, 230 moli izobutanu na godzinę i 25 moli n-butanu na godzinę. W odpędowej kolumnie propanu strumień zasilający, dostarczony przez przewód 25, frakcjonuje się w celu oddzielenia propanu od izobutanu i n-butanu.

Z dolnej części odprowadza się izobutan z szybkością 230 moli na godzinę i n-butan z szybkością 25 moli na godzinę. Poprzez przewód 27 wprowadza się je do przewodu 24 w celu użycia w obiegowym strumieniu izobutanu. Propan, zmieszany z pewną ilością fluorowodoru, odprowadza się ze szczytu kolumny 26 przewodem 28 z szybkością 100 moli propanu na godzinę i wprowadza do przewodu 29 w mieszaninie z fluorowodorem z przewodu 36. Mieszaninę propanu i fluorowodoru z przewodu 29 kieruje się do skraplacza 30, gdzie po skropleniu tworzy się ciekły propan i kwas. Skroplony propan i fluorowodór wprowadzą się następnie przez przewód 31 do odstojnika 32. Przeważająca ilość fluorowodoru skierowanego do odstojnika 32 oddziela się tu w postaci ciężkiej warstwy stosunkowo czystego kwasu, którą odbiera się przewodem 33. Ten stosunkowo stężony kwas można wprowadzić ponownie do obiegowych strumieni katalizatora w przewodach 10 i 19 za pomocą znanych urządzeń, nie pokazanych na rysunku. Warstwę skroplonego propanu odbiera się z odstojnika 32 i przewodem 34 wprowadza do odpędowej kolumny fluorowodoru. Tu propan frakcjonuje się oddzielając pozostały kwas, który odprowadza się ze szczytu kolumny przewodem 36, zawraca do przewodu 29 i postępuje w wyżej opisany sposób.

Propan, będący produktem ubocznym, odprowadzany jest z dolnej części odpędowej kolumny fluorowodoru 35 z szybkością 100 moli na godzinę przez przewód 37. Na rysunku i w opisie pominięto niektóre typowe urządzenia i operacje niezbędne przy postępowaniu według omawianego sposobu, jak np. pompy, zawory, podgrzewacze skroplonych par itp. Zastosowanie i rozmieszczenie typowych tego rodzaju urządzeń jest oczywiste dla fachowca. Powyższy opis ilustruje niektóre zalety katalizowanego fluorowodorem alkilowania węglowodorów izoparafinowych za pomocą węglowodorów olefinowych sposobem według wynalazku. Np. węglowodory wprowadzane do reaktora 5 i do reaktora 12 charakteryzują się wysoką wartością zewnętrznych stosunków molowych izobutan/węglowodory olefinowe, wynoszącą około 13 : 1, co stanowi niezbędny warunek wytwarzania alkilatu o dobrej jakości. Frakcjonowanie w odpędowej kolumnie izobutanu 21 musi być tylko na tyle sprawne, aby zapewnić oddzielenie izobutanu, warunkujące uzyskanie ogólnego stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe mniejszego od 7 : 1. Wytworzony alkilat pod względem jakości nie ustępuje lub przewyższa alkilat otrzymany według znanych sposobów alkilowania przy zewnętrznym stosunku molowym izobutan/węgolwodory olefinowe wynoszącym typowo 12 : 1, a równocześnie wymagania odnośnie frakcjonowania są znacznie złagodzone, powoduje to zmniejszenie nakładów kapitałowych i kosztów produkcyjnych. Natomiast alkilat wytworzony według znanych sposobów katalizowanego przez fluorowodór procesu alkilowania przy ogólnym stosunku molowym izobutan/węglowodory olefinowe wynoszącym 7 : 1 charakteryzowałby się złą jakością i nie mógłby zostać zużytkowany jako składnik benzynowej mieszanki paliwowej w celu podniesienia jej liczby oktanowej.

Katalizowany przez fluorowodór sposób alkilowania według wynalazku może być wykorzystany do alkilowania izobutanu, izopentanu lub podobnych węglowodorów izoparafinowych, Korzystnie stosowanymi węglowodorami izoparafinowymi są izobutan i izopentan, a szczególnie izobutan. W razie potrzeby, można stosować mieszaninę dwu lub więcej węglowodorów izoparafinowych. W sposobie według wynalazku można wykorzystywać typowe zasilające mieszaniny do alkilowania, zawierające izobutan. Taki typowy gotowy izobutan może zawierać pewną ilość niereaktywnych węglowodorów, takich jak normalne parafiny. Np. typowa przemysłowa mieszanina do alkilowania, oparta na izobutanie, zawiera 95% wagowych izobutanu, 4% wagowych n-butanu i 1% wagowy propanu.

Nadające się do użycia w sposobie według wynalazku węglowodory olefinowe są to olefiny C_3—C_5. Z dobrym wynikiem można też zastosować w sposobie według wynalazku mieszaninę dwu lub więcej związków olefinowych. Np. typowa zasilająca mieszanina olefinowa, stosowana w przemysłowych sposobach alkilowania za pomocą węglowodorów olefinowych stanowi mieszaninę propy-

lenu i butylenów, butylenów, i amylenów lub propylenu, butylenów i amylenów. Korzyści wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku mogą być osiągnięte zarówno przy stosowaniu takich mieszanek zasilających, jak i przy użyciu indywidualnego węglowodoru olefinowego.

Typowa alkilująca mieszanina węglowodorów olefinowych C_3—C_5, szczególnie korzystnie stosowana w sposobie według wynalazku, może pochodzić z petrochemicznych procesów rafinacyjnych, takich jak kraging katalityczny, i dlatego może zawierać znaczne ilości węglowodorów nasyconych, lżejszych lub cięższych węglowodorów olefinowych itd.

Stosowany w sposobie według wynalazku katalizator oparty na fluorowodorze jest dobrze znany. Ogólnie, fluorowodór stosowany jako katalizator reakcji alkilowania zawiera około 75% wagowych lub więcej dającego się zmiareczkować kwasu, około 5% wagowych lub mniej wody oraz pozostałość będącą organicznym rozcieńczalnikiem. Taki katalizator alkilowania nadaje się do użycia zarówno w pierwszym, jak i w drugim stopniu alkilowania w sposobie według wynalazku. Szczególnie korzystne jest stosowanie w obydwu stopniach alkilowania katalizatora zawierającego około 85% wagowych kwasu, mniej niż 1% wagowy wody oraz pozostałość będącą rozcieńczalnikiem organicznym. Znane jest stosowanie w sposobie według wynalazku użycie kilku stref reakcyjnych. Tak np. bez ograniczania się do niżej wymienionych przykładów, w sposobie według wynalazku mogą być zastosowane jako obydwa reaktory dla alkilowania typy reaktorów przedstawione w opisach patentowych St. Zjedn. Amery. nr nr 3 456 033, 3 469 949 i 3 501 536.

W sposobie według wynalazku oraz w powiązaniu z niniejszym opisem można stosować parametry alkilowania związane z poszczególnymi reaktorami do alkilowania przedstawionymi w wyżej wymienionych opisach patentowych lub związane z innymi typowymi odpowiednimi reaktorami do alkilowania. Parametry katalizowanej przez fluorowodór reakcji alkilowania sposobem według wynalazku obejmują temperatury w zakresie od około —18°C do około 93°C, ciśnienie dostateczne do utrzymania reagentów i opartego na fluorowodorze katalizatora w stanie ciekłym oraz czas kontaktu pomiędzy węglowodorami i katalizatorem od około 0,1 minuty do około 30 minut. Przy korzystym stosowaniu opartego na fluorowodorze katalizatora reakcji alkilowania zawierającego około 85% wagowych kwasu, korzystny stosunek objętościowy katalizator /węglowodory wynosi od około 1 : 1 do około 5 : 1, a korzystna temperatura strefy reakcji alkilowania zawarta jest w zakresie od około 10°C do około 65°C. W szczególnie korzystnym wariancie utworzoną w reaktorze do alkilowania mieszaninę reakcyjną, złożoną z fluorowodoru będącego katalizatorem, reagentów oraz produktów reakcji przepuszcza się przez dojrzewalnik. W niniejszym opisie korzystnego wariantu zarówno reaktor do alkilowania, jak i dojrzewalnik (w przypadku jego zastosowania) objęte są wspólnym pojęciem „strefy reakcji alkilowania". Odpowiednie dojrzewalniki są urządzeniami znanymi.

Tak np. w sposobie według wynalazku mogą być zastosowane dojrzewalniki przedstawione w opisie patentowym St. Zjedn. Amer. nr nr 3 560 587 i 3 607 970. Takie dojrzewalniki są typowymi zbiornikami wyposażonymi w perforowane tacki, przegrody rozdzielające itd., co ma na celu utrzymanie mieszaniny reakcyjnej z procesu alkilowania w postaci dokładnie ujednoliconej lub w postaci emulsji w ciągu określonego okresu czasu. Czas przebywania w dojrzewalniku mieszaniny reakcyjnej z procesu alkilowania, złożonej z katalizatora i węglowodorów, zależy od składu mieszaniny. Korzystne czasy przebywania w dojrzewalniku wynoszą od około 1 minuty do około 30 minut. W dojrzewalniku utrzymuje się temperaturę i ciśnienie takie same, jak w związanym z nim reaktorze do alkilowania.

Sposoby rozdzielenia mieszaniny reakcyjnej wypływającej ze strefy reakcji alkilowania w celu oddzielenia warstwy węglowodorowej i warstwy katalizatora, którym jest fluorowodór, są znane. Ogólnie, mieszanina reakcyjna po reakcji alkilowania, wypływająca z reaktora do alkilowania lub z dojrzewalnika, składa się z nieprzereagowanego węglowodoru izoparafinowego, produktów reakcji alkilowania, fluorowodoru, będącego katalizatorem i substancji organicznych rozpuszczalnych w katalizatorze, jak i prawdopodobnie niewielkich ilości lekkich węglowodorów itp. Gdy mieszaninę reakcyjną z procesu alkilowania pozostawia się bez mieszania, wówczas produkty reakcji alkilowania, węglowodory izoparafinowe i lekkie węglowodory oddzielają się, tworząc lżejszą warstwę węglowodorową. Fluorowodór będący katalizatorem, oraz węglowodory rozpuszczalne w katalizatorze tworzą odrębną warstwę. Wydzieloną warstwę węglowodorową oddziela się następnie w prosty mechaniczny sposób od warstwy katalizatora. Temperatura i ciśnienie utrzymywane w etapie odstawania są takie same jak podane powyżej w związku z parametrami utrzymywanymi w reaktorze do alkilowania podczas katalizowanej przez fluorowodór reakcji alkilowania. Podczas odstawania i rozdzielania, węglowodory i katalizator utrzymuje się w stanie ciekłym.

W celu optymalizacji warunków procesu należy przedsięwziąć pewne środki dla odprowadzenia ciepła ze strefy reakcji alkilowania. Znane są różne metody odprowadzania ciepła. Np. według jednego ze sposobów ciepło, które wywiązuje się podczas reakcji alkilowania, może zostać odprowadzone bezpośrednio z reaktora do alkilowania poprzez pośrednią wymianę cieplną przebiegającą pomiędzy wodą chłodzącą i mieszaniną reakcyjną zawartą w reaktorze. Oddzieloną warstwę węglowodorową, uzyskaną w wyniku pierwszej operacji rozdzielania, łączy się z drugą porcją zasilającej mieszaniny olefinowej w celu wprowadzenia reagentów węglowodorowych do drugiego reaktora do alkilowania. Tak więc, wykorzystuje się pierwszą oddzieloną warstwę węglowodorową do osiągnięcia dużego zewnętrznego stosunku molowego izobutan/

/węglowodory olefinowe w mieszaninie zasilającej drugi reaktor do alkilowania.

Zasilającą mieszaninę węglowodorów utworzoną z pierwszej oddzielonej warstwy węglowodorowej i drugiej porcji reagenta olefinowego wprowadza się następnie do drugiego reaktora do alkilowania i tam kontaktuje z drugim katalizatorem reakcji alkilowania, którym jest fluorowodór. Zakłada się, że ilość izobutanu wprowadzona do pierwszego reaktora do alkilowania jest tak duża, że niepotrzebny jest dalszy dodatek izobutanu do mieszaniny złożonej z drugiej porcji zasilającej mieszaniny olefinowej i pierwszej oddzielonej warstwy węglowodorowej przed wprowadzeniem tej mieszaniny węglowodorów do drugiego reaktora do alkilowania. W drugim stopniu alkilowania utrzymuje się ogólnie takie same parametry reakcji, jak w pierwszym stopniu. Aczkolwiek dojrzewalnik może być użyty w powiązaniu zarówno z pierwszym, jak i z drugim reaktorem do alkilowania, to korzystne jest stosowanie dojrzewalnika wyłącznie w powiązaniu z drugim reaktorem do alkilowania. W dojrzewalniku zachowuje się identyczną temperaturę i ciśnienie, jak w związanym z nim reaktorze. Po przereagowaniu całkowitej ilości węglowodorów olefinowych wprowadzonych do drugiej strefy reakcji alkilowania powstałą mieszaninę reakcyjną rozdziela się za pomocą dowolnej odpowiedniej znanej metody. Uzyskuje się w ten sposób drugą oddzieloną warstwę węglowodorową i drugą warstwę fluorowodoru, będącego katalizatorem. Warstwę katalizatora wprowadza się do obiegu w drugiej strefie reakcji alkilowania. Drugą oddzieloną warstwę węglowodorową, uzyskaną z drugiej operacji rozdzielania, poddaje się typowemu odpędzaniu izobutanu poprzez frakcjonowanie. W wyniku tego procesu cięższy alkilat zostaje oddzielony od niżej wrzącego nieprzereagowanego izobutanu i od fluorowodoru, mogącego wchodzić w skład drugiej oddzielonej warstwy węglowodorowej. W celu oddzielenia wyżej wrzącego alkilatu od niżej wrzącego izobutanu, tworzącego strumień kierowany do obiegu, można zastosować dowolną odpowiednią metodę ze znanych sposobów frakcjonowania oddzielonej warstwy węglowodorowej uzyskanej z odstojnika.

Alkilat wytworzony w korzystnym wariancie sposobu według wynalazku składa się głównie z nasyconych węglowodorów C_7—C_9, powstających w wyniku alkilowania izobutanu przez węglowodory olefinowe zarówno w pierwszej, jak i w drugiej strefie reakcji alkilowania. Składnikami produktu są w pierwszym rzędzie np. dwumetylopentany i trójmetylopentany. Jest faktem ogólnie znanym, że węglowodory o większym stopniu rozgałęzienia charakteryzują się doskonałymi własnościami jako paliwo do silników. Jednym z częściowych celów osiąganych sposobem według wynalazku jest wytwarzanie alkilatu stosowanego w paliwie do silników, charakteryzującego się zwiększonym stosunkiem węglowodorów o większym stopniu rozgałęzienia, takich jak trójmetylopentany, do węglowodorów o mniejszym stopniu rozgałęzienia, takich jak dwumetyloheksany. Korzyść ta jest realizowana w sposobie według wynalazku dzięki uzyskiwaniu dużego zewnętrznego stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe, nieosiągalnego według znanych sposobów ze względu na czynniki ekonomiczne i technologiczne. Jest więc oczywiste, że sposób według wynalazku stanowi nowy sposób wytwarzania doskonałego alkilatu do paliwa do silników, bardziej ekonomiczny i dogodniejszy w porównaniu ze znanymi sposobami alkilowania katalizowanego przez fluorowodór.

Ogólnie, zalety i korzyści związane ze sposobem według wynalazku wynikają ze stosowania co najmniej dwu różnych porcji zasilającej mieszaniny olefinowej i co najmniej dwu różnych porcji fluorowodoru, będącego katalizatorem, w co najmniej dwu różnych strefach reakcji alkilowania.

Jedną z dogodnych modyfikacji sposobu według wynalazku jest dzielenie zasilającej mieszaniny olefinowej na większą ilość porcji, np. na trzy lub więcej. Całkowitą ilość zasilającego izobutanu i pierwszą porcję zasilającej mieszaniny olefinowej miesza się i następnie kontaktuje z pierwszą porcją fluorowodoru, będącego katalizatorem, w pierwszej strefie reakcji alkilowania, katalizator i węglowodory poddaje się odstawaniu i rozdziela, a następnie pierwszą oddzieloną warstwę węglowodorową i drugą porcję zasilającej mieszaniny olefinowej miesza się i kontaktuje w drugiej strefie reakcji alkilowania z drugą porcją fluorowodoru, będącego katalizatorem.

Otrzymaną mieszaninę rozdziela się i uzyskaną w ten sposób drugą oddzieloną warstwę węglowodorową miesza się z trzecią porcją zasilającej mieszaniny olefinowej, a tak otrzymaną mieszaninę węglowodorową kontaktuje się w trzeciej strefie reakcji alkilowania z trzecią porcją fluorowodoru, będącego katalizatorem itd., bez dodatku dalszych ilości izobutanu pomiędzy poszczególnymi stopniami. Oddzieloną warstwę węglowodorową, uzyskaną w ostatniej z serii stref reakcji alkilowania frakcjonuje się w celu otrzymania alkilatu i oddzielenia nieprzereagowanego izobutanu, który wprowadza się do obiegu do pierwszej strefy reakcji alkilowania. Powyższa modyfikacja wchodzi w zakres sposobu według wynalazku.

Jeżeli, według korzystnego wariantu, pożądane jest stosowanie dwu stref reakcji alkilowania i podział zasilającej mieszaniny olefinowej na dwie porcje, wówczas, korzystnie, żadna z tych dwu porcji nie powinna zawierać mniej niż około 10% objętościowych ogólnej ilości węglowodorów olefinowych stosowanych w sposobie według wynalazku. Tak np. przy prowadzeniu procesu metodą ciągłą, pierwszą porcję zasilającej mieszaniny olefinowej można wprowadzać do pierwszej strefy reakcji alkilowania z szybkością 10 moli na godzinę wraz z taką ilością izobutanu, aby zapewnić pożądany molowy nadmiar izobutanu w pierwszym reaktorze w warunkach alkilowania katalizowanego przez fluorowodór. Drugą porcję zasilającej mieszaniny olefinowej korzystnie miesza się z pierwszą oddzieloną warstwą węglowodorową i wprowadza się do drugiej strefy reakcji alkilowania z szybkością co najmniej około 1 mola na godzinę i nie większą niż około 100 moli na godzinę. Korzystnie, dwie porcje zasilającej mieszaniny ole-

finowej nie powinny różnić się między sobą pod względem zawartości węglowodorów olefinowych bardziej niż od około 1 : 5 do około 5 : 1 objętościowo. Najlepsze wyniki osiąga się przy opisanym w korzystnym wariancie układzie dwu reaktorów wówczas, gdy obydwie porcje zasilającej mieszaniny olefinowej zawierają w przybliżeniu jednakowe ilości węglowodorów olefinowych. W ten sposób stosuje się minimalną ilość izobutanu, niezbędną do uzyskania wysokiego zewnętrznego stosunku molowego izobutan/węglowodory olefinowe w mieszaninie węglowodorów zasilającej każdy z reaktorów, a równocześnie możliwe jest wytworzenie w obydwu reaktorach, zarówno w pierwszym, jak i w drugim alkilatu o najwyższej jakości.

Przykład. W celu zilustrowania zalet i korzyści wynikających ze sposobu według wynalazku w porównaniu ze znanymi sposobami alkilowania, przeprowadza się dwie szarże alkilowania: jedną sposobem w/g wynalazku, drugą w/g znanego sposobu alkilowania. Zasilająca mieszanina olefinowa, użyta do obydwu szarż, zawiera 48% wagowych propylenu, 10,4% wagowych butenu-1, 26% wagowych butenu-2 i 15,6% wagowych izobutylenu. Jako zasilający węglowodór izoparafinowy stosuje się izobutan. W szarży 1, realizowanej sposobem według wynalazku, stosuje się dwa stopnie alkilowania, zaś szarżę 2 przeprowadza się według znanego jednostopniowego sposobu alkilowania. W obydwu szarżach 1 i 2 utrzymuje się tę samą temperaturę i ciśnienie oraz stosuje taki sam katalizator. Użyty jako katalizator fluorowodór zawiera 89% wagowych fluorowodoru, 10% wagowych rozcieńczalnika organicznego i 1% wagowy wody. Reakcje alkilowania prowadzi się w temperaturze około 37°C. Stosuje się ciśnienie wystarczające do utrzymania reagentów i katalizatora w stanie ciekłym. W każdej szarży zasilającą mieszaninę węglowodorów i katalizator wprowadza się metodą ciągłą do typowego laboratoryjnego reaktora do alkilowania przy stosunku wagowym katalizator/węglowodory około 1,5 : 1. W każdej szarży czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze do alkilowania wynosi 10 minut.

W szarży 1, prowadzonej sposobem według wynalazku, zasilającą mieszaninę olefinową dzieli się na dwie porcje. Całkowitą ilość zasilającą węglowodoru izoparafinowego i pierwszą porcję zasilającej mieszaniny olefinowej miesza się ze sobą, a otrzymaną zasilającą mieszaninę węglowodorów wprowadza się do typowego reaktora do alkilowania i gdzie kontaktuje się ją w wyżej podanych warunkach z fluorowodorem będącym katalizatorem otrzymując w ten sposób pierwszą mieszaninę reakcyjną. Po upływie określonego powyżej czasu przebywania, pierwszą mieszaninę reakcyjną wyprowadza się z reaktora i w typowy sposób podaje odstawaniu, rozdzielając pierwszą oddzieloną warstwę węglowodorową od oddzielonej warstwy katalizatora. Tak otrzymaną pierwszą warstwę węglowodorową oraz drugą porcję zasilającej mieszaniny olefinowej wprowadza się metodą ciągłą do typowego reaktora do alkilowania i kontaktuje tam w wyżej opisanych warunkach alkilowania z fluorowodorem, będącym katalizatorem, otrzymując drugą mieszaninę reakcyjną.

Do drugiej mieszaniny reakcyjnej nie wprowadza się dodatkowej ilości izobutanu. Tak więc izobutan zawarty w pierwszej oddzielonej warstwie węglowodorowej jest jedynym źródłem izobutanu w drugiej mieszaninie reakcyjnej. Po upływie określonego powyżej czasu przebywania drugiej mieszaniny reakcyjnej w reaktorze, wyprowadza się ją stamtąd i w typowy sposób poddaje odstawaniu, rozdzielając drugą oddzieloną warstwę węglowodorową od oddzielonej warstwy katalizatora. Uzyskaną drugą warstwę węglowodorową frakcjonuje się w celu wyodrębnienia węglowodorów C_5 i cięższych. Jako alkilat z szarży 1 uzyskuje się węglowodory C_5+. Określa się analitycznie skład alkilatu z szarży 1, uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy.

W szarży 2, prowadzonej według typowego jednostopniowego sposobu alkilowania, całkowitą ilość zasilającej mieszaniny olefinowej wprowadza się metodą ciągłą do typowego reaktora do alkilowania z szybkością równą sumie szybkości wprowadzania pierwszej i drugiej porcji zasilającej mieszaniny olefinowej w szarży 1. Całkowitą zasilającą ilość izobutanu w szarży 2 wprowadza się metodą ciągłą do reaktora do alkilowania z taką samą szybkością, jak w szarży 1. Zasilającą mieszaninę olefinową miesza się z zasilającym izobutanem, tak otrzymaną mieszaninę węglowodorów wprowadza się do reaktora do alkilowania i kontaktuje tam z fluorowodorem, będącym katalizatorem, w wyżej podanych warunkach reakcji alkilowania. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną po 10 minutach przebywania w reaktorze, wyprowadza się stamtąd, w sposób typowy poddaje odstawaniu w celu wydzielenia oddzielonej warstwy katalizatora od oddzielonej warstwy węglowodorowej. Uzyskaną warstwę węglowodorową frakcjonuje się w celu wyodrębnienia węglowodorów C_5 i cięższych. Jako alkilat z szarży 2 uzyskuje się węglowodory C_5+ Określa się analitycznie skład alkilatu z szarży 2, uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy.

Jak wynika z tabeli, sposobem według wynalazku (szarża 1) wytwarza się alkilat o wyższej jakości w porównaniu z alkilatem wytwarzanym według znanych sposobów alkilowania (szarża 2). Jednak w szarży 1 nie stosuje się dodatkowej ilości izobutanu, a warunki frakcjonowania przy wyodrębnianiu alkilowanych węglowodorów C_5+ są identyczne w szarżach 1 i 2. Z danych liczbowych

Tablica

Wyniki analizy alkilatu		
	Szarża 1	Szarża 2
Węglowodory C_8, % wagowy	61,5	56,1
Węglowodory C_9+, % wagowy	6,1	9,6
Trójmetylopentany, % wagowy	56,3	50,4
Dwumetyloheksany, % wagowy	5,15	5,8
Liczba oktanowa z badań	95,2	94,5
Liczba oktanowa w paliwie	92,4	92,1

zawartych w tablicy wynika, że alkilat wytwarzany sposobem według wynalazku charakteryzuje się wyższą oktanową wartością znamionową przy zmniejszonej zawartości niepożądanych cięższych węglowodorów („ogona") C_{9+}.

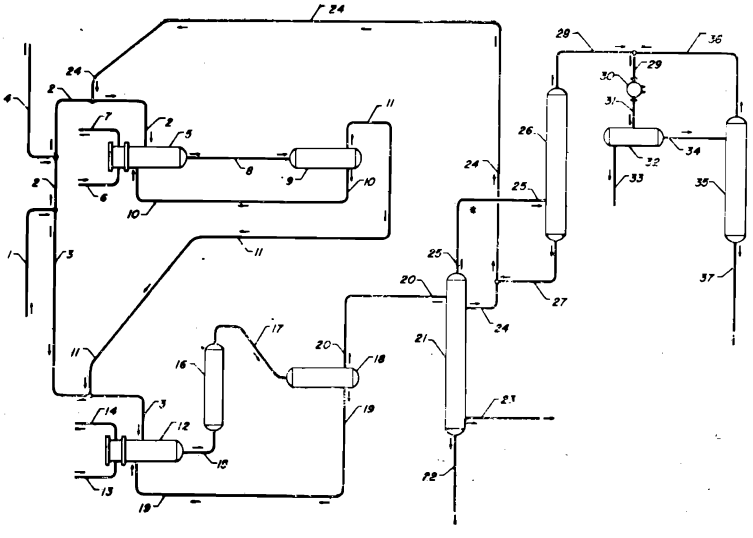
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób alkilowania węglowodorów izoparafinowych za pomocą węglowodorów olefinowych, takich jak propylen, butylen i amyleny, **znamienny tym,** że miesza się pierwszą porcję węglowodorów olefinowych z węglowodorami izoparafinowymi i kontaktuje tak otrzymaną pierwszą mieszaninę węglowodorową z pierwszą warstwą fluorowodoru, będącego katalizatorem, w pierwszej strefie reakcji alkilowania, w warunkach alkilowania wobec fluorowodoru, z utworzeniem pierwszej mieszaniny reakcyjnej reakcji alkilowania, wyprowadza się pierwszą mieszaninę reakcyjną reakcji alkilowania ze strefy reakcji alkilowania, rozdziela przez odstawanie pierwszą mieszaninę reakcyjną na pierwszą oddzieloną warstwę węglowodorową oraz pierwszą warstwę fluorowodoru, będącego katalizatorem i wprowadza do obiegu pierwszą warstwę katalizatora do pierwszej strefy reakcji alkilowania, miesza się drugą porcję węglowodorów olefinowych z co najmniej częścią pierwszej oddzielonej warstwy węglowodorowej i kontaktuje tak otrzymaną drugą mieszaninę węglowodorów z drugą warstwą fluorowodoru, będącego katalizatorem, w drugiej strefie reakcji alkilowania, w warunkach alkilowania wobec fluorowodoru, z utworzeniem drugiej mieszaniny reakcyjnej reakcji alkilowania, wyprowadza się drugą mieszaninę reakcyjną reakcji alkilowania z drugiej strefy reakcji alkilowania, rozdziela przez odstawanie drugą mieszaninę reakcyjną na drugą oddzieloną warstwę węglowodorową oraz drugą warstwę fluorowodoru, będącego katalizatorem i wprowadza do obiegu drugą warstwę katalizatora do drugiej strefy reakcji alkilowania, i frakcjonuje się drugą oddzieloną warstwę węglowodorową z utworzeniem strumienia produktu wyżej wrzącego i niżej wrzącego strumienia węglowodoru izoparafinowego, wprowadza się do obiegu strumień węglowodoru izoparafinowego do pierwszej strefy reakcji alkilowania oraz uzyskuje się produkt reakcji alkilowania ze strumienia produktu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako węglowodór izoparafinowy stosuje się izobutan.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako węglowodory olefinowe stosuje się buten-1, buten-2 i izobutylen.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że stosuje się pierwszą porcję węglowodorów olefinowych wynoszącą od około 10% molowych do około 1000% molowych drugiej porcji węglowodorów olefinowych.



W.Z.Graf. Z-d Nr 2, zam. 962/77, A4, 110.

Cena 10 zł