



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36113

Kl. 12 o, 1/01

Universal Oil Products Company
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania rozgałęzionych węglowodorów nasyconych z parafin lub naftenów

Udzielono patentu z mocą od dnia 10 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 16 grudnia 1940 r. dla zastrz. 1, 2, 4, 5, 7, 10, 14, 15; 10 stycznia 1941 r. dla zastrz. 3, 6, 8, 9, 11—13, 17; 27 października 1941 r. dla zastrz. 16, 18 (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania rozgałęzionych węglowodorów nasyconych z parafin lub naftenów przez ich izomeryzację i (lub) alkiłowanie w obecności chlorowcowych związków metali stosowanych jako katalizatory do przeprowadzania reakcji Friedel-Crafts'a, np. w obecności chlorku glinu, a szczególnie przez izomeryzację węglowodorów nasyconych o prostych łańcuchach albo umiarkowanie rozgałęzionych na węglowodory nasycone o łańcuchach rozgałęzionych albo bardziej rozgałęzionych oraz przez alkiłowanie nasyconych węglowodorów o łańcuchach rozgałęzionych za pomocą olefinów na rozgałęzione węglowodory nasycone o wyższym ciężarze cząsteczkowym albo też przez jednoczesną lub kolejną izomeryzację i alkiłowanie węglowodorów.

Reakcje izomeryzacyjne wymienionego rodzaju w obecności wspomnianych katalizatorów są znane w zastosowaniu nie tylko do przemiany licznych pojedynczych węglowodorów parafinowych posiadających proste łańcuchy oraz do pewnych węglowodorów cykloparafinowych lub naftenowych, lecz również do mieszanin węglowodorów zawierających powyższe związki w znacznym odsetku. Izomeryzacji poddaje się np. normalny butan, poszczególne nasycone węglowodory, posiadające temperaturę wrzenia w granicach wrzenia gazolin, albo w pobliżu tych granic, oraz mieszaniny tych węglowodorów. Izomeryzację można ponadto zastosować do przemiany frakcji gazolinowych, nie zawierających olefin, oraz gazolin, zawierających znaczne ilości węglowodorów parafinowych o prostych łań-

cuchach w mieszaninie z węglowodorami niefenowymi oraz parafinowymi o łańcuchach rozgałęzionych. Izomeryzacja normalnego butanu oraz węglowodorów parafinowych, które są ciekłe w warunkach normalnych, np. normalny pentan lub normalny heksan, jest często pożądana, ponieważ otrzymywane przy tym izomeryczne węglowodory parafinowe o rozgałęzionych łańcuchach są bardziej reaktywne pod względem chemicznym. W przypadku przeróbki gazoliny lub frakcji gazolinowych izomeryzacja powoduje podwyższenie właściwości przeciwstukowych. Jako katalizatorów, stosowanych do izomeryzacji, używa się np. chlorowcowych związków glinu, cyrkonu, cynku, żelaza lub ich mieszaniny, a zwłaszcza chlorku albo bromku glinu, w obecności lub w nieobecności chlorowcowodorów, zwłaszcza chlorowodoru. Znane sposoby obejmują ponadto metody, stosujące te chlorowcowe związki metali osadzone na stałym nośniku, a niektóre z tych metod przewidują przeprowadzanie reakcji izomeryzacji w obecności gazu obojętnego albo wodoru.

Jest również rzeczą znaną alkilowanie, w obecności wspomnianych katalizatorów nasyconych, ciekłych węglowodorów parafinowych o rozgałęzionych łańcuchach, np. izobutanu, wrzących w granicach wrzenia gazoliny albo w pobliżu tych granic, oraz niektórych węglowodorów niefenowych, za pomocą olefinów, np. butenami. Alkilowanie pozwala na syntezę stosunkowo mało dostępnych węglowodorów o rozgałęzionych łańcuchach z niżej częstotliwościowych węglowodorów częściej występujących oraz umożliwia otrzymywanie węglowodorów parafinowych bardziej rozgałęzionych, wrzących w granicach wrzenia gazoliny i odznaczających się bardzo dużą właściwością przeciwstukową, dzięki czemu są pożądane jako paliwo do silników samolotów.

Sposób według wynalazku stanowi udoskonalenie sposobów wyżej opisanych, mianowicie umożliwia przeprowadzanie procesu w sposób ciągły i oszczędniejszy, niż to było dotychczas możliwe, dzięki lepszemu wykorzystaniu katalizatora, zmniejszeniu jego strat przy braku potrzeby stałej regeneracji katalizatora.

Wynalazek polega na przeprowadzaniu sposobu w pierwszej strefie kontaktowej, zawierającej główną ilość katalizatora, oraz w drugiej strefie, w której zachodzą reakcje węglowodorowe lub w której uzupełnia się przemianę, przy czym strumień przenośnika katalizatora, w którym katalizator pozostaje, chemicznie biorąc, trwały w pierwszej strefie, przepływając przez tę pierwszą strefę pobiera z niej lub też rozpuszcza w sobie małe ilości tego katalizatora, tak iż w pierwszej strefie utrzymuje się wyższe stę-

żenie katalizatora aniżeli w przenośniku, przepływającym przez tę strefę, do drugiej zaś strefy świeży katalizator jest stale doprowadzany przez strumień przenośnika, pochodzący z pierwszej strefy. W ten sposób utrzymuje się w drugiej strefie kontaktowej dostateczne stężenie katalizatora wskutek ciągłego doprowadzania do niej małych ilości katalizatora, pochodzących z pierwszej strefy. Samo przenoszenie katalizatora ze strefy pierwszej do drugiej osiąga się za pomocą przenośnika ciekłego lub gazowego, który może stanowić całość albo część ogólnej ilości węglowodorów wprowadzanych do procesu, np. stosunkowo nisko wrzącą frakcję tych węglowodorów, węglowodory parafinowe, które w normalnych warunkach są gazami, ze źródła zewnętrznego, gaz obojętny albo mieszaninę dwóch lub kilku wymienionych przenośników. Często w czasie reakcji pożądana jest obecność wodoru i (lub) chlorowcowodoru i w takich przypadkach używa się również wodoru oraz chlorowcowodoru jako przenośników. Przenośniki styka się w pierwszej strefie kontaktowej z zawartym w niej katalizatorem w takiej temperaturze i pod takim ciśnieniem, jakie są konieczne do umożliwienia strumieniowi przenośnika pobrania potrzebnej ilości katalizatora przy przepływanym przez tę pierwszą strefę kontaktową w celu doprowadzenia tego katalizatora do drugiej strefy kontaktowej, w której przeprowadza się lub doprowadza reakcje do końca. Dobór danego przenośnika, użytego do przenoszenia katalizatora z pierwszej strefy do drugiej, zależy przede wszystkim od rodzaju użytego katalizatora oraz od pozostałych warunków, w jakich żądany nasycony węglowódor o rozgałęzionych łańcuchach ma być wytworzony z danego materiału wyjściowego.

W celu osiągnięcia najlepszych wyników należy przestrzegać, aby druga strefa kontaktowa była wypełniona materiałem w postaci granulek lub kształtek z materiału stałego (w dalszym ciągu dla skrócenia określanym jako granulowany materiał wypełniający), który jako taki może posiadać albo nie posiadać działania izomeryzującego i (albo) alkilującego, lecz który stosuje się w celu skutecznego wykorzystania w drugiej strefie kontaktowej działania katalizatora, zawartego w strumieniu wypływającym z pierwszej strefy kontaktowej. Przy prawidłowym przeprowadzaniu procesu przenośnik porywa z pierwszej strefy kontaktowej tylko małą ilość katalizatora, zawartego w pierwszej strefie kontaktowej, tak że stężenie katalizatora w drugiej strefie kontaktowej, zawierającej granulowany materiał wypełniający, jest wyższe niż w stru-

mieniu wpływającym z pierwszej strefy do drugiej.

Zarówno do przeprowadzania procesu izomeryzacji, jak alkilowania w obecności wspomnianych katalizatorów jest rzeczą konieczną utrzymanie pewnego stężenia katalizatora w strefach reakcyjnych. W znanych procesach katalizator wyprowadza się razem z produktami reakcji ze strefy reakcyjnej, a w celu zapewnienia ciągłości procesu jest rzeczą konieczną zwracanie stosunkowo dużych ilości katalizatora (przeważnie w postaci szlamów), zwłaszcza gdy reakcję przeprowadza się z węglowodorami w postaci gazowej. Sposób według wynalazku umożliwia uniknięcie oddzielania dużych ilości katalizatora z produktów reakcji i zwracanie oddzielnego materiału katalitycznego do obiegu kołowego. Ta sama konieczność zwracania zachodzi również, gdy reakcję przeprowadza się w fazie ciekłej albo mieszanej, to znaczy gdy w strefie reakcyjnej znajduje się jednocześnie gaz i ciecz. W każdym przypadku, czy to pracując z parą, cieczą albo mieszanymi fazami, stosuje się w myśl wynalazku główną ilość materiału katalitycznego w pierwszej strefie kontaktowej i tylko część katalizatora lub nawet małą jego część odprowadza się z pierwszej strefy kontaktowej do drugiej strefy, która służy raczej do dłuższego zatrzymywania katalizatora na materiale wypełniającym albo do utrzymywania dużego stężenia katalizatora przez cały czas przebiegu procesu. W ten sposób można stosować drugą strefę kontaktową jako główną strefę reakcyjną, albo stosować zarówno pierwszą i drugą strefę kontaktową jednocześnie jako strefy reakcyjne, unikając stałego odprowadzania dużych ilości katalitycznego materiału z drugiej strefy kontaktowej.

Przenośniki katalizatora z pierwszej strefy kontaktowej wprowadza się w całości do drugiej strefy kontaktowej. Stosując drugą strefę kontaktową jako główną strefę reakcyjną, katalizator wprowadza się do tej strefy reakcyjnej sposobem ciągłym równocześnie z węglowodorami, w miarę zaś przepływu katalizatora przez drugą strefę aktywność jego spada, wobec czego do tej strefy wprowadza się dalsze ilości świeżego katalizatora. Granulowany materiał wypełniający składa się np. z porcelany, pumeksu, wypalanej cegły, kwarcu, węgla aktywowanego, ziemi okrzemkowej, kaolinu, glinki surowej i traktowanej kwasami, bauxytu, tlenku glinu, żelu krzemionkowego, ziemi cyrkonowej, tytanowej, związków krzemu z glinem i cyrkonem albo cyrkonem. W pewnych przypadkach można stosować wymienione materiały wypełniające

w pierwszej strefie kontaktowej. Poszczególne materiały wypełniające nie są równoznaczne i stosowanie tego czy innego materiału zależy głównie od traktowanych węglowodorów, stosowanej temperatury i ciśnienia oraz od rodzaju i ilości wprowadzanego katalizatora.

Jeżeli stosuje się stosunkowo dużą przestrzeń kontaktową zawierającą materiał wypełniający, jest rzeczą korzystną wprowadzanie mieszaniny składającej się z przenośnika i katalizatora w różnych miejscach między wlotem i wylotem drugiej strefy reakcyjnej, tak iż katalizator obecny jest wszędzie w optymalnym stężeniu podczas przepływu przez całą warstwę granulowanego materiału wypełniającego, dzięki czemu unika się nadmiaru katalizatora w miejscu wprowadzenia oraz braku katalizatora w innych miejscach strefy reakcyjnej. W odmianie sposobu izomeryzacji, przeprowadzanej w obecności chlorek glinu w myśl wynalazku, chlorek glinu pobiera się z pierwszej strefy kontaktowej za pomocą przynajmniej części wprowadzanych normalnych węglowodorów parafinowych i doprowadza się go do drugiej wypełnionej strefy kontaktowej. Chlorowcowódor, który jest w warunkach normalnych gazem, np. chlorowódor, wprowadza się do drugiej strefy kontaktowej tak, aby w niej osiągnąć izomeryzację węglowodorów parafinowych na węglowodory o łańcuchach bardziej rozgałęzionych. Chlorowcowódor wprowadza się razem z węglowodorami parafinowymi do pierwszej strefy kontaktowej, zawierającej chlorek glinu, o ile pożądané jest uzyskanie izomerów o bardziej rozgałęzionych łańcuchach w tej pierwszej strefie kontaktowej. W ostatnim przypadku mieszaninę, otrzymaną z pierwszej strefy i składającą się z węglowodorów normalnych i o rozgałęzionych łańcuchach oraz zawierającą chlorek glinu, kontaktuje się w drugiej strefie z olefinem, tak iż proces alkilowania przeważa w drugiej strefie kontaktowej, aczkolwiek następuje w tej strefie również dalsza izomeryzacja. W myśl wynalazku można stosować również pierwszą strefę kontaktową tylko jako strefę pobierania katalizatora i przeprowadzania równocześnie izomeryzacji i alkilowania węglowodorów parafinowych o prostych łańcuchach w kolejnych odcinkach drugiej strefy kontaktowej. W ostatnio wymienionym sposobie węglowodory parafinowe ulegają izomeryzacji na węglowodory rozgałęzione i wysoce rozgałęzione w pierwszej sekcji drugiej strefy kontaktowej, a następnie te węglowodory o rozgałęzionych łańcuchach łatwo ulegają alkilowaniu olefinami, wprowadzonymi do następnych sekcji drugiej strefy kontaktowej w jednym albo kilku miejscach.

Przy zastosowaniu chlorku glinu jako katalizatora, w pierwszej strefie kontaktowej, przez którą przepuszcza się przenośnik katalizatora, utrzymuje się temperaturę 65—180°C oraz ciśnienie od atmosferycznego do 35 atmosfer lub wyższe. Przenośnik, zawierający chlorek glinu, wprowadza się następnie do drugiej strefy kontaktowej, w której utrzymuje się temperaturę między minus 20°C do plus 180°C. W drugiej strefie kontaktowej utrzymuje się temperaturę między 35°C a 150°C, jeśli celem głównym jest izomeryzacja, podczas gdy stosunkowo niskie temperatury w granicach — 20°C do + 180°C, a zwłaszcza od 20°C do 120°C utrzymuje się w procesach alkilowania. Do strumienia węglowodorów parafinowych dodaje się również chlorowodoru. W przytoczonych odmianach postępowania dodaje się chlorowodoru w ilości do 20% wagowych w stosunku do frakcji węglowodorów parafinowych. W razie potrzeby do mieszaniny reakcyjnej dodaje się wodoru w ilości nie większej niż około 10 moli na sto moli węglowodorów. Jeśli przeprowadza się alkilowanie, jest rzeczą korzystną, aby ilość dodawanych węglowodorów olefinowych wynosiła 1—25 moli na 100 moli olefinów zdolnych do alkilowania.

W razie zastosowania do przenoszenia chlorku glinu z pierwszej strefy kontaktowej węglowodorów parafinowych o łańcuchach rozgałęzionych alkilowanie ich przeprowadza się w drugiej strefie kontaktowej, do której dodaje się węglowodorów olefinowych w jednym lub w kilku jej miejscach.

Wodór oraz chlorowodór, stosowany do ułatwienia przeprowadzania reakcji izomeryzacji i alkilowania, stosuje się również do przenoszenia chlorku glinu do drugiej strefy kontaktowej, o ile konieczne jest przenoszenie katalizatora za pomocą przenośnika o stosunkowo małej aktywności. Nasycone węglowodory, dodawane albo zawracane w procesie, można również stosować do przenoszenia katalizatora, lecz przy ich stosowaniu do wymienionego celu jest rzeczą wskazaną, aby przenośnik katalizatora nie zawierał olefinów i węglowodorów aromatycznych, które wykazują skłonność do tworzenia z katalizatorem szlamów i przeszkadzają właściwym reakcjom w pierwszej strefie kontaktowej, a przez to utrudniają zachowanie ciągłości procesu.

Jako przenośnik katalizatora do drugiej strefy kontaktowej, albo do kilku takich stref, stosuje się zwykle węglowodory parafinowe, które w normalnych warunkach są gazowe, albo gaz obojętny, lecz można stosować również ciecz albo pary materiałów ciekłych w normalnych warunkach. Gdy jako przenośnik katalizatora stosuje się np. frakcję pentanu lub nisko wrzą-

cą frakcję węglowodorów parafinowych, które w warunkach panujących w pierwszej strefie kontaktowej są ciekłe, chlorek glinu rozpuszcza się w tym przenośniku, a otrzymany roztwór wprowadza się następnie do drugiej strefy kontaktowej, zawierającej granulowany materiał wypełniający. W ten sposób udaje się utrzymywać stosunkowo wysokie stężenie materiału katalizacyjnego w naczyniu kontaktowym, do którego wprowadza się więcej katalizatora sposobem ciągłym z ładunkiem ciekłym w celu uzupełnienia straty katalizatora, jaka zwykle następuje wskutek unoszenia katalizatora przez przechodzącą mieszaninę reakcyjną. Gdy katalizator zostaje zabierany z pierwszej strefy kontaktowej za pomocą strumienia przenośnika, zawierającego węglowodory, które poddaje się reakcji w drugiej strefie kontaktowej, jest rzeczą korzystną rozdzielenie powyższych węglowodorów na dwie części, prowadzenie pierwszej części węglowodorów przez pierwszą strefę kontaktową i zetknięcie drugiej części, nie ogrzanej albo słabo ogrzanej, z gorącymi produktami uchodzącymi z pierwszej strefy kontaktowej, przez wprowadzenie wspomnianej drugiej części do drugiej strefy kontaktowej w dowolnym punkcie lub w kilku punktach, tak iż otrzymuje się mieszaninę reakcyjną o żądanej temperaturze. Można również przepuszczać stosunkowo zimną część węglowodorów nasyconych przez pierwszą strefę reakcyjną, a następnie wprowadzać ją do drugiej strefy reakcyjnej razem z drugą częścią węglowodorów ogrzanych wyżej, jeśli pożądane jest przeprowadzanie reakcji w tej ostatniej strefie w wyższej temperaturze, niż utrzymuje się w pierwszej strefie kontaktowej.

Rysunek przedstawia schematycznie urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku.

Frakcje węglowodorów, zawierające normalne węglowodory parafinowe oraz węglowodory o łańcuchach mało albo średnio rozgałęzionych, albo inny przenośnik katalizatora, prowadzi się przewodem 1 przez podgrzewacz 2, a następnie przewodem 3 do pierwszej strefy kontaktowej 4, zawierającej np. chlorek glinu lub inny wyżej przytoczony katalizator. Chlorek glinu, użyty jako katalizator w pierwszej strefie kontaktowej 4, znajduje się w postaci stałej, lub jako ciecz lub jako mieszanina z innymi chlorkami metali, lub też w postaci warstwy zaadsorbowanej na nośniku w rodzaju już opisanego, stosowanego w drugiej strefie reakcyjnej. Ze strefy kontaktowej 4 węglowodory albo inne wprowadzone przenośniki unoszą małe ilości katalizatora przewodem 5 do drugiej strefy kontaktowej 6, zawierającej granulowany materiał wypełniający. Gdy przez pierwszą strefę kontakto-

wą 4 przepuszcza się normalne i (lub) średnio rozgałęzione węglowodory parafinowe i jeżeli chce się izomeryzować przenośnik katalizatora tylko w drugiej strefie kontaktowej 6, to chlorowcówód, np. chlorowódór, wprowadza się przewodami 18 i 5 do drugiej strefy 6.

Przy wprowadzaniu chlorowcówódu, np. chlorowódu, przewodem 1 równocześnie z węglowóderami parafinowymi normalnymi albo o łańcuchach nieznacznie rozgałęzionych, następuje izomeryzacja w pierwszej strefie kontaktowej w obecności chlorku glinu. Gazy zawierające wodór i (lub) chlorowódór, odzyskiwane w procesie, zostają zawrócone przewodami 17 i 18 w celu ułatwienia tworzenia węglowóderów parafinowych o rozgałęzionych łańcuchach w pierwszej strefie kontaktowej 4 oraz w drugiej strefie kontaktowej 6. Węglowodory parafinowe o rozgałęzionych łańcuchach, wprowadzone do pierwszej strefy kontaktowej 4 albo wytworzone w tej strefie, wprowadza się przewodem 5 do drugiej strefy reakcyjnej 6 i poddaje się w tej strefie działaniu węglowóderów olefinowych wprowadzanych przewodem 7. Przewodem 1 doprowadza się o ile to jest pożądane, tylko część świeżo doprowadzonej frakcji węglowóderów parafinowych oraz węglowóderów parafinowych o łańcuchach mało albo średnio rozgałęzionych, pozostałą zaś część frakcji węglowóderów wprowadza się przewodem 8 do ogrzewacza 9, a następnie przewodami 10 i 5 do drugiej strefy kontaktowej 6. Nieprzereagowane węglowodory normalne oraz o łańcuchach rozgałęzionych, odzyskiwane przez frakcjonowanie produktów reakcji, zawraca się przewodami 21 i 8 przez ogrzewacz 9 i przewodem 10 do przewodu 5, który doprowadza je z powrotem do strefy kontaktowej 6.

Węglowóderów olefinowych, wprowadzanych do drugiej strefy kontaktowej 6, jak wyżej opisano, dodaje się w kilku miejscach strefy reakcyjnej w celu uniknięcia polimeryzacji oraz rozproszenia ciepła wytworzonego przy egzotermicznej reakcji alkilowania. Węglowodory parafinowe świeżo wprowadzane, gazy zawrócone lub gaz (doprowadzane za pomocą przewodów, nie uwidoczniomy na rysunku) stosuje się oddzielnie albo w dowolnej mieszance w celu przenoszenia chlorku glinu z pierwszej strefy reakcyjnej przewodem 5 do drugiej strefy kontaktowej 6. Wyżej opisany proces można odmienić w taki sposób, iż przewodem 7 nie wprowadza się olefinów i w tym przypadku dalszą izomeryzację na węglowodory o bardziej rozgałęzionych łańcuchach osiąga się w strefie kontaktowej 6 w obecności chlorku glinu, osadzonego na materiale wypeł-

niającym, znajdującym się w tej strefie, przy czym zarówno strefa 4 jak i strefa 6 działają w tej odmianie jako strefy izomeryzacyjne. Ewentualnie obojętny przenośnik wprowadza się przewodem 1 przez podgrzewacz 2 i przewodem 8 do pierwszej strefy kontaktowej 4 tylko w celu zabrania potrzebnej ilości katalizatora do drugiej strefy kontaktowej 6, do której wprowadza się węglowodory przewodem 8 przez ogrzewacz 9 i przewodem 10 do przewodu 5, przy czym wykorzystuje się tylko strefę 6 jako strefę izomeryzacji. Lekki gaz, zawierający wodór i chlorowódór, odzyskiwany w procesie, doprowadza się do strefy 6 przewodami 18 i 5.

Przy tej odmianie postępowania jest rzeczą korzystną zawracanie całej ilości wodoru i chlorowódu przewodami 17 i 18 oraz 5 do drugiej strefy kontaktowej 6, pomijając przewód 1.

We wszystkich odmianach opisanego procesu produkty reakcji prowadzi się z drugiej strefy kontaktowej 6 przewodem 11 do rozdzielacza 12, w którym oddziela się stosunkowo ciężką pozostałość albo materiał szlamowy, zawierający częściowo zużyty chlorek glinu, a gotowy produkt odprowadza się przewodem 13 do zbiornika zapasowego albo do innego zastosowania. Rozdzielacz 12 posiada komorę chłodzącą i oddzielającą lub inne odpowiednie środki do usuwania chlorku glinu z węglowóderów, które skierowuje się z rozdzielacza 12 przewodem 14 do strefy frakcjonowania 15. Takie rozdzielenie w rozdzielaczu 12 można np. osiągnąć w wieży, zawierającej środek adsorbcyjny, przez który przechodzą węglowodory i na którym chlorek glinu osadza się i zostaje zatrzymany.

Produkty reakcji odprowadza się przewodem 14 z rozdzielacza 12 do strefy 15, w której rozdziela się wspomniane produkty na frakcje składające się z lekkich gazów, zawierające wodór i chlorowódór, węglowodory izoparafinowe, pozostałość oraz węglowodory nie przemienione, które zawraca się. Lekką frakcję gazową, zawierającą wodór i chlorowódór, prowadzi się ze strefy frakcjonowania 15 przewodem 16 i częściowo odprowadza się do zbiornika zapasowego lub do innego celu, podczas gdy przynajmniej część tej frakcji prowadzi się przewodami 17 i 18 do przewodów 1 i 5, jak opisano to wyżej. Węglowodory izoparafinowe, które są pożądanym produktem tego procesu, odprowadza się ze strefy frakcjonującej 15 przewodem 19 do chłodnicy i zbiornika zapasowego. Stosunkowo ciężkie produkty reakcji, wrzące na ogół powyżej granicy wrzenia gazoliny, odprowadza się ze strefy frak-

cjonowania 15 przewodem 20, podczas gdy zawrócona frakcja, zawierająca nie przemienione i nie całkowicie przemienione węglowodory parafinowe, zawracana jest ze strefy frakcjonowania 15 przewodami 21 i 8, przez ogrzewacz 9, przewodami 10 i 5 do drugiej strefy kontaktowej 6. W przypadkach gdy opisany sposób stosuje się do izomeryzacji węglowodorów parafinowych, np. normalnego butanu, i nie dodaje się olefinów przewodem 7, produkty reakcji, oddzielone w strefie frakcjonowania 15, stanowią następujące produkty: lekkie gazy zawierające wodór, chlorowódor i małe ilości propanu, izobutan, stosunkowo ciężką pozostałość zawierającą pentan i wyżej wrzące węglowodory, wreszcie frakcję zawierającą normalny butan nie przemieniony. Lekkie gazy odprowadza się przewodem 16 i zawraca częściowo przewodem 17, izobutan i pozostałości odprowadza się oddzielnie do zbiornika przewodami 19 i 20, podczas gdy nie przemieniony normalny butan zawrócony zostaje przewodem 21 do dalszej izomeryzacji w obecności chlorku glinu, osadzonego na materiale wypełniającym w drugiej strefie kontaktowej 6, albo normalny butan zawrócony zostaje, o ile to jest pożądane, przewodami nie uwidoczniionymi do pierwszej strefy kontaktowej 4 w celu zetknięcia go z chlorkiem glinu.

Gdy celem procesu jest wytworzenie węglowodorów izoparafinowych wrzących w granicach wrzenia gazoliny przez alkilowanie nisko wrzącego węglowodoru izoparafinowego za pomocą olefin, wyjściowy węglowódor prowadzi się, o ile to jest pożądane, razem z chlorowodorem oraz wodorem, albo samym wodorem, przewodem 1 przez podgrzewacz 2, przewodem 3 i przez pierwszą strefę kontaktową 4, zawierającą sproszkowany chlorek glinu. Otrzymany produkt, zawierający chlorek glinu, miesza się z zawróconymi izoparafinami w przewodzie 5, a następnie skierowany zostaje do drugiej strefy kontaktowej 6, do której wprowadza się węglowódor olefinowy przewodem 7 w miejscu, leżącym między wlotem i wylotem wspomnianej drugiej strefy kontaktowej. Produkty reakcji ze strefy kontaktowej 6 skierowuje się przewodem 11 do rozdzielacza 12, z którego osad chlorku glinu odprowadza się przewodem 13, podczas gdy inne składniki reakcyjne prowadzi się przewodem 14 do strefy frakcjonowania 15, w której następuje rozdział na lekkie gazy, na produkty alkilowania

wrzące w granicach wrzenia gazoliny, na frakcję wyżej wrzącą oraz na frakcję, która zostaje zawrócona, zawierającą zasadniczo nie przemienione węglowodory izoparafinowe. Lekkie gazy, zawierające chlorowódor i wodór, odprowadza się w przypadku gdy materiałów tych użyto równocześnie ze strefy frakcjonowania 15 przewodem 16, a częściowo zawraca się przewodem 17, do przewodu 1 i (albo) 18. Produkty alkilowane wrzące w granicach wrzenia gazoliny oraz wyżej wrzące skropliny skierowuje się do zbiorników przewodami 19 lub 20, podczas gdy produkty zawracane, zawierające zasadniczo nie przemienione węglowodory izoparafinowe, prowadzi się przewodami 21 i 8 do ogrzewacza 9 przewodami 10 i 5 do ponownego traktowania w drugiej strefie kontaktowej 6.

Poniżej opisane przykłady przedstawiają wyniki, otrzymane przy stosowaniu sposobu według wynalazku. Wyrażenie „prędkość cieczy na objętość w godzinie“, używane w przykładach, oznacza przepływ w czasie jednej godziny pewnej objętości węglowodorów skroplonych na ciecz, odmierzanej w temperaturze normalnej na objętość jednego litra przestrzeni reakcyjnej. Miara w cm^3 wprowadzonych węglowodorów oraz produktów wytworzonych w przykładach odnosi się do węglowodorów mierzonych w stanie ciekłym lub skroplonym.

Przykład I. Mieszaninę 99,8% molowych normalnego butanu oraz 0,2% molowych pentanu prowadzi się z dołu do góry przez pierwszą pionową komorę kontaktową, zawierającą 206 gramów granulowanego bezwodnego chlorku glinu, a produkt odpływający miesza się z chlorowodorem i następnie skierowuje się w dół przez drugą pionową komorę kontaktową, zawierającą 550 cm^3 porcelanowego materiału wypełniającego, znanego pod nazwą kształtek Berla. Chlorowodoru dodaje się przy wejściu do drugiej strefy kontaktowej z prędkością 2 gramy na 1 godzinę, podczas gdy normalny butan wprowadzono z prędkością 70 cm^3 na godzinę. Tabela I przedstawia ilość normalnego butanu przemienionego w izobutan, liczbę obiegów, w których pierwszą strefę i drugą strefę kontaktową utrzymywano w różnych temperaturach leżących między 60° a 99°C. W każdym obiegu w obu strefach kontaktowych utrzymywano jednakowe ciśnienia.

Tabela I

Izomeryzacja n-butanu w drugiej strefie kontaktowej

Obieg nr	1	2	3	5	8	10
Czas w godzinach	24	24	24	24	24	24
Warunki procesu:						
dodatek n-butanu w cm ³ na godzinę	70	stałe podczas wszystkich obiegów				
prędkość przepływu w ciągu godziny, licząc węglowodory w stanie ciekłym na 1 litr objętości przestrzeni reakcyjnej	0,1					
chlorowódor g/godz	2,0					
procenty molowe HCl	7,1					
Temperatura °C:						
pierwsza strefa kontaktowa	60	71	82	82	88	93
druga strefa kontaktowa	88	88	88	99	99	99
Ciśnienie w atmosferach	18	18	18	19	19	19
Węglowodory wprowadzone (skład w procentach molowych):						
n-butan	99,8	stałe podczas wszystkich obiegów				
pentany	0,2					
Węglowodory wytworzone (w procentach molowych):						
propan	—	—	—	1,2	2,8	3,2
n-butan	97,5	87,3	68,2	51,9	47,3	44,0
izobutan	1,6	11,7	32,8	43,5	46,4	49,1
pentany	0,9	1,0	1,0	3,4	3,5	3,7

Wahania w ilości wytworzonych izomerów spowodowane są prawdopodobnie wahaniami ilości chlorku glinu, przeprowadzonego z pierwszej strefy kontaktowej do drugiej w różnych warunkach temperatury i ciśnienia. Stosowanie chlorku glinu w drugiej strefie kontaktowej w temperaturze 99 °C było skuteczniejsze niż w 88 °C, zwłaszcza przy stosowaniu małych ilości katalizatora.

Przykład II. 110 g (200 cm³) frakcji, zawierającej 3,8 % molowych propanu, 74,7 % izobutanu i 21,5 % normalnego butanu, prowadzono w kierunku z dołu do góry w ciągu godziny przez pionową kolumnę stalową, stanowiącą pierwszą strefę kontaktową i zawierającą 200 g (173 cm³) chlorku glinu (o średniej średnicy ziaren 0,83 — 4,7 mm) w temperaturze 96 °C pod ciśnieniem 18 atm. Otrzymaną mieszaninę węglowodorów i chlorku glinu prowadzono z górnej części

pierwszej kolumny stalowej do podobnej kolumny, stanowiącej drugą strefę kontaktową i reakcyjną i zawierającą porcelanowe kształtki (Berla) o średnicy maksymalnej 7 mm w temperaturze 66° — 82 °C, jak zaznaczono w tabeli II.

Na początku obiegu prowadzono frakcję zawierającą izobutan w ciągu 4—8 godzin w celu przeniesienia chlorku glinu do drugiej strefy kontaktowej, a następnie dodawano etylenu i chlorowodoru jednocześnie do drugiej strefy kontaktowej w celu alkilowania izobutanu za pomocą etylenu w obecności chlorku glinu, wprowadzanego do drugiej strefy w sposób ciągły w czasie reakcji, gdy izobutan przechodzi z pierwszej strefy kontaktowej do drugiej strefy.

Tabela II przedstawia skład materiału wyjściowego, jak gdyby każda porcja była jedną mieszaniną (aczkolwiek węglowodorów dodaje się w rzeczywistości w oddzielnych strumieniach) w celu umożliwienia łatwego porównania molar-nych stosunków składników zawartych.

Tabela II

Alkilowanie izobutanu za pomocą etylenu w obecności chlorku glinu, wprowadzonego przez izobutan do drugiej strefy kontaktowej

Obieg nr	2	3	4	6	8
Czas trwania w godzinach	27	24	24	25	18
Temperatura drugiej strefy kontaktowej w °C	66	66	66	77	82
Skład wprowadzonego materiału w %-ach molowych:					
etylen	11,8	13,7	18,0	19,5	17,7
butany (głównie izozwiązki)	83,1	81,9	77,1	76,3	78,1
chlorowodór	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1
wodór	0,6	0,7	0,7	0,0	0,0
propan	3,2	3,0	3,0	3,0	3,1
Wagowo w gramach:					
butany	3245	3250	2810	2650	2190
etylen	211	226	281	316	231
Produkty ciekłe:					
ilość gramów	499	500	551	481	279
% wagowe w odniesieniu do wprowadzonego etylenu	237	221	204	152	121
% wagowe w odniesieniu do przereagowanego etylenu	237	221	196	168	215
Destylacja w %-ach objętościowych:					
21 — 41 °C	19	10	0	12	7
41 — 66 °C	62	66	74	56	63
powyżej 66 °C	19	24	26	32	30
Olefiny w gazach w %-ach molowych, 4 godziny po rozpoczęciu					
	0	0	3	3,8	13

Powyższa tabela wykazuje, że zakończenie procesu alkilowania jest zależne od stosunku etylenu, obecnego w mieszaninie reakcyjnej, wprowadzonego razem z chlorkiem glinu i chlorowodorem do drugiej strefy kontaktowej, zawierającej materiał wypełniający. Po krótkim czasie próby otrzymuje się w pierwszym okresie gazy pozostałe, nie zawierające zasadniczo etylenu, i zanik etylenu postępuje aż do okresu czwartego, kiedy stężenie etylenu zwiększono do 18 %. O ile materiał wprowadzany zawiera więcej niż 18 % etylenu, występuje mała ilość tego olefinu w gazach wylotowych.

Główna różnica w składzie ciekłej frakcji, otrzymanej przy zwiększonej zawartości etylenu w węglowodorach doprowadzonych, polega na wzroście procentowym produktów alkilowania, wrzących wyżej niż heksany, kosztem pentanów,

podczas gdy wydajność heksanów utrzymuje się prawie na stałym poziomie. Produkty alkilowania, wrzące wyżej niż heksany, zawierają głównie oktany, wytworzone prawdopodobnie przez alkilowanie heksanów za pomocą etylenu. Frakcje heksanowe, otrzymane w różnych okresach procesu, mają liczbę bromową równą zeru i zawierają 0,02 — 0,05 % wagowych chloru.

Przykład III. Kilka doświadczeń przeprowadzono w celu alkilowania izobutanu izobutenem w obecności chlorku glinu stale odnawianego, zabieranego z pierwszej strefy kontaktowej i osadzonego na kształtkach z materiału ceramicznego o średnicy około 7 mm, zawartych w drugiej strefie kontaktowej i w strefie reakcyjnej. W każdym procesie było ciśnienie w obu strefach zasadniczo wyrównywane. Dobre wyniki

otrzymano, tłocząc 330 cm³ na godzinę upłyniętej frakcji, zawierającej 2,2 % molowych propanu, 79,3 % izobutanu i 18,5 % normalnego butanu z dołu do góry przez pierwszą strefę kontaktową, stanowiącą cylindryczną komorę, zawierającą 200 g (172 cm³) chlorku glinu w granulkach o średnicy 0,83 — 4,87 mm, utrzymując temperaturę na poziomie 82 °C i ciśnienie 18 atm. Otrzymaną mieszaninę, zawierającą izobutan, butan normalny, propan oraz chlorek glinu, wprowadza się następnie do drugiej strefy kontakto-

wej, w której dodaje się również izobutenu i chlorowodoru. W różnych przebiegach procesu utrzymano drugą strefę kontaktową w temperaturach od 10 °C do 38 °C, podczas gdy stosunek molarny parafin do izobutenów wahał się między 8,7 i 17,6.

Wyniki, przedstawione w tabeli III, wykazują, jak wydajność i rodzaj produktu alkilowania zmienia się przez zmianę temperatury w drugiej strefie kontaktowej oraz stosunku węglowodorów parafinowych do olefinowych.

Tabela III

Alkilowanie izobutanu za pomocą izobutenu w drugiej strefie kontaktowej

Obieg nr	1	2	3	4	5
Temperatura drugiej strefy kontaktowej w °C	27	15	2	2	—10
Stosunek molowy węglowodorów parafinowych do olefinowych	14,8	15,3	8,7	17,6	16,5
Wydajność ciekłych produktów, % wprowadzonego butanu	162	168	142	184	196
Liczba bromowa frakcji C ₆	5	2,9	2,4	0,7	0,1
Procent objętościowy produktów wrzących poniżej 150 °C	85	77	71	82	85

Wyniki podane w powyższej tabeli wskazują, że spadek temperatury w drugiej strefie kontaktowej, w granicach zaznaczonych w tabeli, polepsza wydajność i jakość wytworzonych węglowodorów, jak wskazują ich liczby bromowe. Procent objętościowy produktu wrzącego poniżej 150 °C był praktycznie ten sam w pięciu obiegach podanych wyżej. Jak uwidoczniło w tabeli, otrzymuje się największą wydajność węglowodorów wrzących poniżej 150 °C przy wyższym stosunku molowym węglowodorów parafinowych do olefinowych, zachowując stosunkowo niskie temperatury w drugiej strefie kontaktowej. Dobre wyniki przy alkilowaniu osiągnęto, gdy stężenie chlorowodoru było tak niskie, iż wynosiło 0,7 % molowych w węglowodorach wprowadzanych, inaczej określając — wynosiło 6 moli olefinów na 1 mol chlorowodoru.

Liczba oktanowa otrzymanego produktu alkilowania w obiegu 2 — 5, mierzac jednostkami C. F. R. „Motor Method“, wynosiła 87,3 i liczba ta wzrastała do 95,4 przez dodanie 1 cm³ czteroetylu ołowiu na 3,79 litrów produktu alkilowania.

Przykład IV. Mieszaninę, zawierającą 95,5 % molowych normalnego butanu, 0,4 % izobutanu, 0,2 % pentanów i 3,9 % chlorowodoru,

prowadzono w kierunku z dołu do góry przez pierwszą pionową strefę reakcyjną, składającą się z naczynia reakcyjnego stalowego, zawierającego 627 g (600 cm³) granulowanego bezwodnego chlorku glinu, utrzymywanego w temperaturze 82 °C i pod ciśnieniem 18 atm. Mieszanina, wypływająca z pierwszej strefy reakcyjnej, składała się z frakcji węglowodorów parafinowych, chlorowodoru i chlorku glinu.

W pierwszym okresie procesu, przedstawionym w tabeli IV, frakcja węglowodorów, uchodząca z pierwszej strefy kontaktowej, zawierała 60,3 % izobutanu, 30 % normalnego butanu, 5,5 % propanu i 4 % pentanu.

Około 5,2 % molowych tej frakcji, łącznie z dodanym chlorowodorem i chlorkiem glinu, mieszano z 1 molem etylenu i otrzymaną mieszaninę prowadzono do drugiej strefy kontaktowej, zawierającej kształtki porcelanowe, przy czym w tej strefie utrzymywano temperaturę 52 °C na górze i 41 °C na dole. W drugiej strefie kontaktowej etylen reagował z izobutanem, wytworzoną w pierwszej strefie kontaktowej, tworząc produkt, zawierający zasadniczo węglowodory parafinowe o rozgałęzionych łańcuchach. Wydajność oraz skład produktu otrzymywanego zmieniała się w miarę postępowania obiegu, jak zaznaczono w tabeli IV.

Tabela IV

Wytwarzanie węglowodorów o rozgałęzionych łańcuchach, które w warunkach normalnych są ciekłe, z butanu normalnego i etylenu przez izomeryzację w pierwszej strefie kontaktowej i alkilowanie w drugiej strefie kontaktowej

Okres nr	1	2	3
Czas trwania w godzinach	48	72	35
Temperatura °C:			
pierwszej strefy kontaktowej	82	82	82
drugiej strefy kontaktowej (górze)	52	52	52
drugiej strefy kontaktowej (dół)	41	41	41
% wagowe węglowodorów parafinowych w odniesieniu do wprowadzonego etylenu	149	196	207
Destylacja w %-ach objętościowych:			
frakcja 20 — 40 °C	32	33	19
frakcja 40 — 65 °C	48	47	48
frakcja wrząca powyżej 65 °C	20	20	33
frakcja wrząca poniżej 150 °C	98	99	93
Liczba bromowa:			
frakcji 40 — 60 °C	1	1,5	2
frakcji powyżej 65 °C	0	0	2
% wagowe chloru we frakcji 40 — 65 °C	0,01	0,006	0,026

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozgałęzionych węglowodorów nasyconych z parafin lub naftenów przez ich izomeryzację i (lub) alkilowanie w obecności chlorowcowych związków metali, stosowanych jako katalizatory do przeprowadzania reakcji Friedel-Craftsa, np. w obecności chlorku glinu, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się w pierwszej strefie reakcyjnej, zawierającej główną ilość katalizatora, oraz w drugiej strefie, w której zachodzą reakcje węglowodorowe lub w której reakcje ostatecznie dobiegają końca, przy czym strumień przenośnika katalizatora, w którym katalizator pozostaje chemicznie trwały w pierwszej strefie reakcyjnej, przepuszcza się przez tę pierwszą strefę, z której porywa on lub rozpuszcza w sobie drobne ilości tego katalizatora, tak iż w pierwszej strefie utrzymuje się wyższe stężenie katalizatora aniżeli w przenośniku z niej wypływającym, czynny zaś katalizator doprowadza się stale do drugiej strefy przez wprowadzanie z pierwszej strefy strumienia przenośnika z katalizatorem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w pierwszej strefie utrzymuje się główną ilość katalizatora w nieobecności stałego materiału wypełniającego, podczas gdy reakcję w drugiej strefie prowadzi się w obecności stałego materiału wypełniającego.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że strumień przenośnika doprowadza się do dolnej części pierwszej strefy i przepuszcza się przez nią w kierunku do góry.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że w pierwszej strefie reakcyjnej utrzymuje się taką temperaturę i takie ciśnienie, iż przenośnik katalizatora przepływa przez tę strefę w stanie ciekłym.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że jedynie część nasyconych węglowodorów poddawanych reakcji przepuszcza się przez pierwszą strefę, a pozostałą część tych węglowodorów doprowadza się bezpośrednio do drugiej strefy.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że część węglowodorów, bezpośrednio doprowadzanych do drugiej strefy reakcyjnej, ogrzewa się do temperatury wyższej lub niższej ani-

- zeli temperatura, do której ogrzewa się porcję węglowodorową, przechodzącą przez pierwszą strefę reakcyjną.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że chlorowcowódór np. chlorowódór, miesza się z nasyconym, dającym się izomeryzować węglowodorem, który przepuszcza się jako przenośnik katalizatora przez pierwszą strefę, a mieszaninę przepuszcza się przez drugą strefę.
 8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że jako węglowodory do izomeryzowania stosuje się stosunkowo nierozgałęzione węglowodory parafinowe, zawierające co najmniej cztery atomy węgla w cząsteczce i posiadające temperaturę wrzenia nie przekraczającą granicy wrzenia benzyny.
 9. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że jako przenośnik katalizatora stosuje się normalny butan w stanie ciekłym, w obecności chlorowcowodoru, i poddaje się reakcji izomeryzującej tylko w drugiej strefie reakcyjnej, po czym izobutan i nie przemienione normalne butany oddziela się od produktów reakcji i co najmniej część wymienionego nie przemienionego normalnego butanu zawraca się do pierwszej strefy reakcyjnej.
 10. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że węglowódór olefinowy miesza się w drugiej strefie reakcyjnej z dającym się alkilować nasyconym węglowodorem, który przepuszcza się jako przenośnik katalizatora przez pierwszą strefę, a następnie wypuszcza się z tej ostatniej do drugiej strefy reakcyjnej.
 11. Sposób według zastrz. 10, znamieny tym, że rozgałęzione węglowodory parafinowe, zawierające co najmniej cztery atomy węgla w cząsteczce i posiadające temperaturę wrzenia nie przekraczającą zakresu wrzenia benzyny, przepuszcza się jako przenośnik katalizatora przez pierwszą strefę, a następnie miesza się z chlorowcowodorem i z węglowodorem olefinowym gazowym w warunkach normalnych.
 12. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że nasycony węglowódór, dający się izomeryzować, przepuszcza się zmieszany z chlorowcowodorem przez pierwszą strefę, a węglowódór olefinowy dodaje się do strumienia, uchodzącego z pierwszej strefy i wpływającego do drugiej strefy.
 13. Sposób według zastrz. 12, znamieny tym, że stosunkowo nierozgałęzione węglowodory parafinowe, zawierające co najmniej cztery atomy węgla w cząsteczce i posiadające temperaturę wrzenia nie przekraczającą zakresu wrzenia benzyny, wprowadza się do pierwszej strefy reakcyjnej, a węglowodory olefinowe, które normalnie są gazami, dodaje się do drugiej strefy reakcyjnej.
 14. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że przenośnik katalizatora, który jest wolny od dających się izomeryzować i nienasyconych węglowodorów, przepuszcza się przez pierwszą strefę, a następnie miesza z węglowodarami, które poddaje się reakcji, wprowadzając mieszaninę do drugiej strefy reakcyjnej.
 15. Sposób według zastrz. 14, znamieny tym, że jako przenośnik katalizatora stosuje się wódór, chlorowcowódór lub parafiny gazowe w warunkach normalnych, posiadające mniej aniżeli cztery atomy węgla w cząsteczce lub ich mieszaniny.
 16. Sposób według zastrz. 1—15, znamieny tym, że w pierwszej strefie reakcyjnej utrzymuje się temperaturę w granicach od 65 do 180° C i ciśnienie do 35 atm, podczas gdy w drugiej strefie reakcyjnej utrzymuje się ciśnienie, które nie powinno przekraczać ciśnienia, utrzymywanego w pierwszej strefie.
 17. Sposób według zastrz. 7—9, znamieny tym, że reakcje izomeryzacji w drugiej strefie reakcyjnej przeprowadza się w temperaturze leżącej w granicach 35—150° C.
 18. Sposób według zastrz. 10—13, znamieny tym, że reakcję alkilowania w drugiej strefie reakcyjnej przeprowadza się w temperaturze leżącej w granicach od —20° C do +120° C.

Universal Oil Products Company
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

