

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01J 31/40

C07C 2/60

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93118160.7

[45]授权公告日 1999 年 2 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1042103C

[22]申请日 93.9.25 [24]颁证日 98.12.4

[21]申请号 93118160.7

[30]优先权

[32]92.9.30 [33]US[31]953,384

[73]专利权人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马

[72]发明人 A·D·伊斯门 B·B·伦道夫

R·B·埃尔德里奇

R·G·阿博特

[56]参考文献

US4454369 1984. 6. 12 C07C2/56

US4777323 1988. 10. 11 C07C2/54

US5191150 1993. 3. 2 C07C7/00

审查员 45 07

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 隗永良

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 烷基化催化剂的再生方法

[57]摘要

本文叙述了再生含有砒组分和卤化氢组分的被 ASO 污染的烷基化催化剂的方法,烷基化催化剂经过一系列分离步骤以脱除其显著量的卤化氢组分,然后进行 ASO 和砒的相分离,砒相与炭材料接触,脱除一部分砒中残存的 ASO。

1. 一种从含有四氢噻吩砷和氟化氢及ASO的烷基化催化剂的液相混合物中脱除ASO的方法，其中，所述混合物中氟化氢和四氢噻吩砷两者的重量比为1:1至40:1，ASO浓度小于20%(基于不包括ASO组分的混合物重量)，该方法包括：

将所述混合物分离为第一顶部物流和第一底部物流,所述第一底部物流含有混合物的至少部分四氢噻吩砜,混合物的至少部分ASO,氟化氢浓度小于10%(基于所述第一底部物流的重量),所述第一顶部物流含有所述混合物的至少部分氟化氢;

将所述第一底部物流分离为第二顶部物流和第二底部物流,其中所述第二底部物流含有至少部分所述第一底部物流的四氢噻吩砜,至少部分所述第一底部物流的 **ASO**, 氟化氢浓度小于 1%(基于所述第二底部物流的重量), 第二顶部物流含有至少部分所述第一底部物流的氟化氢;

将所述第二底部物流分离为 ASO 流和四氢噻吩砜流，其中所述四氢噻吩砜流中四氢噻吩砜的浓度高于 75%(重量)，所述 ASO 流中 ASO 的浓度高于 65%(重量)；和

使基本不含氟化氢的四氢噻吩砜流与炭接触以脱除至少75%(重量)所述四氢噻吩砜流中所含的ASO, 得到ASO浓度降低的四氢噻吩砜流。

2. 权利要求 1 的方法，该方法进一步包括：

将所述 ASO 浓度降低的四氢噻吩砷流用作为含有四氢噻吩砷和 HF 催化剂的至少一部分；和

使含有烯烃和异链烷烃的烃混合物在反应区与前述催化剂混合物接触，生产含有烷基化产物和 **ASO** 的烷基化反应混合物。

3. 权利要求 2 的方法，该方法进一步包括：

将所述烷基化产物在分离区与所述催化剂混合物分离,得到分离的催化剂混合物,该分离的催化剂混合物含有可观量的权利要求

2 所述接触步骤产生的 ASO ; 和

将所述分离的催化剂混合物至少用作液相混合物的一部分。

4. 权利要求 1 的方法，其中：

所述液相混合物中氟化氢与四氢噻吩砜的重量比为 2.3:1 至 19:1;

所述液相混合物中 ASO 的浓度小于 15%(基于所述混合物的四氢噻吩砜组分重量，不包括 ASO 组分的重量);

所述第一底部物流中氟化氢的浓度小于 5%(基于所述第一底部物流的重量);

所述第二底部物流中氟化氢的浓度小于 0.5%(基于所述第二底部物流的重量);

所述四氢噻吩砜流中四氢噻吩砜的浓度高于 80%(重量);

所述 ASO 流中 ASO 的浓度高于 80%(重量); 和

使所述四氢噻吩砜流与活性炭接触脱除的 ASO 量至少为所述四氢噻吩砜流中 ASO 的 85%(重量)。

5. 权利要求 1 的方法，其中：

所述液相混合物中氟化氢与四氢噻吩砜的重量比为 3:1 至 9:1;

所述液相混合物中 ASO 的浓度小于 10%(基于所述混合物的四氢噻吩砜组分的重量，不包括 ASO 组分的重量);

所述第一底部物流中氟化氢的浓度小于 2%(基于所述第一底部物流的重量);

所述第二底部物流中氟化氢的浓度小于 0.25%(基于所述第二底部物流的重量);

所述四氢噻吩砜流中四氢噻吩砜的浓度高于 85%(重量);

所述 ASO 流中 ASO 的浓度高于 90%(重量); 和

使所述四氢噻吩砜流与活性炭接触脱除的 ASO 量至少为所述四氢噻吩砜流中 ASO 的 95%(重量)。

6. 权利要求 4 的方法，该方法进一步包括：

将所述降低了 ASO 浓度的四氢噻吩砜流用作含有四氢噻吩

砷和 HF 的催化剂混合物的至少一部分；和

使含有烯烃和异链烷烃的烃混合物在反应区于所述催化剂混合物接触，生产含有烷基化产物和 ASO 的烷基化反应混合物。

7. 权利要求 6 的方法，该方法进一步包括：

将所述烷基化产物在分离区与所述催化剂混合物分离，得到分离的催化剂混合物，该分离的催化剂混合物含有可观量的权利要求 6 所述接触步骤产生着 ASO；和

将所述分离的催化剂混合物至少用作为液相混合物的一部分。

8. 权利要求 5 的方法，该方法进一步包括：

将所述降低了 ASO 浓度的四氢噻吩砷流用作为含有四氢噻吩砷和 HF 的催化剂混合物的至少一部分；和

使含有烯烃和异链烷烃的烃混合物在反应区于所述催化剂混合物接触，生产含有烷基化产物和 ASO 的烷基化反应混合物。

9. 权利要求 8 的方法，该方法进一步包括：

将所述烷基化产物在分离区与所述催化剂混合物分离，得到分离的催化剂混合物，该分离的催化剂混合物含有可观量的权利要求 8 所述接触步骤产生着 ASO；和

将所述分离的催化剂混合物至少用作为液相混合物的一部分。

说明书

烷基化催化剂的再生方法

本发明涉及烃转化过程中所用的催化剂组合物的再生方法。具体地说,本发明涉及在用异链烷烃烷基化烯烃的过程中所用的含有砷化合物和卤化氢化合物的催化剂混合物的再生方法。

近来发现,含有一种砷化合物和一种卤化氢化合物的混合物是一种有效的催化剂,适用于通过异链烷烃烷基化烯烃,生产烷基化反应产物的工艺中。烷基化反应产物通常含有含7个或更多碳原子的烃类,由于它的高辛烷值,是非常理想的作为汽车燃料的汽油调合油份。

使用含有砷组分和卤化氢组分的催化剂组合物尽管可以生产出高质量的烷基化产物,但使用该方法生产烷基化产物导致的副作用是形成某些聚合反应付产物,例如被称为是酸溶性油(ASO)的产物。称这些聚合反应付产物为酸溶性油,其原因是它的在烷基化催化剂中是可溶的,因而当从烷基化催化剂分离自烃混合物与烷基化催化剂接触而得到的烷基化产物时,这些付产物滞留在催化剂相中。在自烷基化反应产物连续分离出催化剂相以将其重新在反应区使用的烷基化方法中,催化剂中便会出现ASO的聚积。随时间推移,ASO

浓度将达到不清除便不可接受的浓度水平。含有砒组分和卤化氢组分的烷基化催化剂中存在低浓度 ASO 对烷基化反应或其产物有有益的作用。然而,烷基化催化剂中高浓度 ASO 对催化剂活性和最终烷基化产物都有不利影响。烷基化催化剂中 ASO 浓度超过一定的可接受限度将导致烷基化终产物的辛烷降低,烷基化产物中的辛烷随 ASO 浓度的增高而降低。

在使用氟化氢(HF)为催化剂的常规烷基化方法中,有一些已知的自连续式烷基化中所用 HF 催化剂除去 ASO 的方法,这与使用前述的含有砒组分和卤化氢组分的新催化剂不同。具体说,在已知方法中,烷基化方法中所用 HF 催化剂的足够部分经处理或再生,以大体上相当于烷基化催化剂中积累 ASO 的速率除去相应量的 ASO。这是通过将一部分 HF 催化剂送至汽提器来实现的,使用气相烃如异丁烷将 HF 从 ASO 中汽提出来, HF 自汽提器作为部分顶部物流排出, ASO 作为底部物流排出汽提器进入下一步处理。

常规烷基化催化剂再生技术用于再生常规 HF 催化剂效果良好,但不能用于再生含有砒组分的烷基化催化剂混合物。这是因为 ASO 的沸程与某些砒化合物如四氢噻吩砒的沸点温度重叠。因此,用来从 ASO 分离 HF 的简单蒸馏方法不能有效地用于再生含砒烷基化催化剂。此外,有必要将 ASO 和砒分离,以便回收砒,将其重新做为烷基化过程的催化剂。

因此,本发明的一个目的是提供一种从含砒混合物中脱除

ASO,特别是从含有砒组分和卤化氢的混合物中脱除 ASO 的新方法。

本发明的另一个目的是提供一种再生烷基化催化剂的新方法。

本发明的再一个目的是提供一种从含有砒组分的烷基化催化剂中脱除 ASO 的方法。

本发明的方法涉及将含有砒组分、卤化氢组分和 ASO 的混合物分离为第一顶部物流和第一底部物流的方法。第一顶部物流将至少包括部分混合物中的卤化氢组分,第一底部物流将至少包括部分混合物中的砒组分和部分混合物中的 ASO。然后将第一底部物流分离为第二顶部物流和第二底部物流。第二顶部物流至少包括部分第一底部物流中的卤化氢,第二底部物流至少包括部分第一底部物流中的砒和部分 ASO。然后将第二底部物流分离为 ASO 物流和砒物流,ASO 物流含有 ASO,砒物流包括至少部分第二底部物流中的砒组分。砒物流与炭接触,以除去一定量的 ASO,提供降低了 ASO 浓度的砒物流。

图 1 是本发明一个实施方案的流程图;

图 2 是以混合物中所含 HF 的重量百分数的函数表示的活性炭从含砒混合物中吸附 ASO 的能力的图示。

本发明的其它目的和优点可从本文详细说明及所附权利要求中明了。

酸溶性油是烷基化过程的反应付产物,烷基化一般包括使烃混

合物(含有烯烃和异链烷烃)与烷基化催化剂接触,烷基化催化剂可含有或基本由卤化氢组分和砒组分构成。本说明书和权利要求书中所述的“酸溶性油(ASO)”指的是由酸催化烃反应产生的高烯烃油(混合聚合物)。有关某些类型的混合聚合物油的详细描述和特征见:*Journal of Chemical and Engineering Data* 中的“*Molecular Structure of Conjugate Polymers*”, PP150—160, Vol. 8, No. 1, Miron and Lee。该文引做本说明书的参考文献。ASO 的物理性质取决于所加工的具体的烃进料,工艺中使用的催化剂,原料污染物如硫化氢、丁二烯、含氧化物和其它化合物等的情况,以及烷基化反应条件等。因此,由于该术语在本文中定义较窄,ASO 指使用含有砒组分和卤化氢组分或基本由该两种组分构成的催化剂在单烯烃与异链烷烃的催化反应中形成的付产物混合聚合物。催化反应中优选使用的单烯烃是具有 3—5 个碳原子的单烯烃,优选使用的异链烷烃是具有 4—6 碳原子的异链烷烃。优选的砒组分是四氢噻吩砒,优选的卤化氢是氟化氢。

衍生自含砒烷基化催化剂催化的烃反应的 ASO 付产物进一步的一般特征是其比重在约 0.8—1.0,以 60°F 的水为参照物,平均分子量在约 250—350 的范围内,溴值在约 40—350 的范围内。

催化剂组合物或混合物的卤化氢组分可选自氟化氢(HF)、氯化氢(HCl)、溴化氢(HBr)及其两种或多种的混合物。优选的卤化氢组分是氟化氢,在催化剂组合物中可以无水形式采用,但一般所用的氟

化氢组分可以含有少量的水。例如,在含有氟化氢和四氢噻吩砜的催化剂组合物中,水量在任何情况下都不能高于氟化氢和水的总重量的约30%(重量)。氟化氢中的水量优选为低于10%(重量),更优选的是低于7%(重量)。本文中提到催化剂组合物的卤化氢组分,具体地说,氟化氢组分时,应理解的是这些术语即指无水混合物,也指含水混合物。本文所述的卤化氢组分的含水重量百分比指水重与水重和卤化氢重之和的重量之比,然后换算成百分数。

适于本发明的砜组分是下式所示的砜:



式中 R 和 R' 是含有1—8个碳原子的一价烷基或芳基取代基。这些取代基的实例包括二甲基砜,二正丁基砜,二苯基砜,乙基甲基砜以及脂环族砜,其中 SO_2 基连接在烃环上。在该种情形下, R 和 R' 一起形成支链或非支链二价烃基,宜含有3—12个碳原子。在后一种情形下,四亚甲基砜或四氢噻吩砜,3-甲基四氢噻吩砜和2,4-二甲基四氢噻吩砜是特别可取的,因为它们具有在本文所述的操作条件下呈液体的优点。上述的砜还可以有取代基,特别是一或多个卤原子,例如氯甲基乙基砜。可有利地以混合物的形式利用这些砜。

生成 ASO 反应产物的烷基化过程中所用的催化剂可以含有本文所述的卤化氢组分和本文所述的砜组分,可以由该卤化氢组分和该砜组分组成,或基本上由该卤化氢组分和该砜组分构成。适宜的是,ASO 反应产物在烃混合物与以四氢噻吩砜为砜组分、以氟化

氢为卤化氢组分的烷基化催化剂接触的过程中生成。在烷基化催化剂含有砒,优选四氢噻吩砒,和卤化氢,优选氟化氢的情况下,卤化氢与砒的重量比在约 1 : 1 至约 40 : 1,可以取得优良的烷基化效果。烷基化催化剂中卤化氢与砒的优选重量比为约 2.3 : 1 至约 19 : 1,最好为 3 : 1 至 9 : 1。

由烷基化反应物流或产物中得到付产物 ASO,可使用任何适宜的方法将付产物 ASO 与烷基化产物分离。所述适宜的分离方法的一个实例是在烷基化催化剂和烷基化产物间进行相分离,烷基化产物通常是高支链链烷烃、其它链烷烃和烷基化物的混合物,然后由烷基化催化剂相脱除 ASO。可采用任何适宜的方法从烷基化催化剂中回收 ASO。

本发明构思的烷基化是液相法烷基化,其中单烯烃如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯等通过异链烷烃如异丁烷、异戊烷、异己烷、异庚烷、异辛烷等烷基化,生产汽油沸程的高辛烷值烷基化烃,适用于汽车燃料油。优选的是,采用异丁烷做异链烷烃反应剂,烯烃反应物选自丙烯、丁烯、戊烯及其混合物,生产含主要部分为高支链、高辛烷值,具有至少 7 个碳原子、低于 10 个碳原子的脂族烃。

为了改善本发明生产所需高支链、具有 7 个或更多碳原子的脂族烃的选择性,反应区需要化学计量过量的异链烷烃。在本发明中,异链烷烃与烯烃的摩尔比为约 2 : 1 至约 25 : 1。较好的是,异链烷烃与烯烃的摩尔比为约 5 : 1 至约 20 : 1,更好为 8 : 1 至 15 : 1。应

强调的是，上述异链烷烃与烯烃的摩尔比范围是已被证实的商业可行的操作范围，但一般说来，异链烷烃与烯烃比值越大，所得烷基化物质量越好。

本发明范围内的烷基化反应温度在约 0°F 至 150°F 。较低的温度在异链烷烃与烯烃的反应和烯烃付反应如聚合反应之间有利于异链烷烃与烯烃的烷基化。然而，随温度降低，整个反应速率降低。在给定的温度范围内，特别是在约 30°F 到约 130°F ，可提供有商业吸引力的异链烷烃与烯烃烷基化的良好选择性。更好的是，烷基化的温度应为 $50-120^{\circ}\text{F}$ 。

本发明中的反应压力可为足以使反应物处于液相的压力至约 15 个大气压。烃反应物在烷基化反应温度一般为气态，因此，反应压力宜为约 40 磅/平方英寸(表压)至约 160 磅/平方英寸(表压)。所有反应物呈液态时，增加的反应压力对烷基化反应没有明显作用。

在本发明烷基化催化剂存在下，烃反应物在烷基化反应区的接触时间一般应足以使烷基化区的烯烃反应物基本完全转化。适宜的是，接触时间为约 0.05 分钟至约 60 分钟。在本发明的烷基化方法中，异链烷烃与烯烃摩尔比为约 2 : 1 至 25 : 1，烷基化反应混合物包括约 40—90% (体积) 催化剂相和约 60—10% (体积) 烃相，反应区内保持烯烃与异链烷烃的良好接触，在上述条件下，烯烃空速为约 0.1 至 200 体积/小时/体积催化剂 (v/v/hr.) 可以取得基本完全的转化。最佳空速取决于所采用的异链烷烃和烯烃反应物的类型，烷

烷基化催化剂的特定组成以及烷基化条件。适宜的接触时间应足以使烯烃的空速为约 0.1 至约 200(v/v/hr.) 并使烯烃反应物在反应区基本完全转化。

烷基化可以间歇式运行和连续运行, 不过由于经济因素, 较好的是连续运行。在烷基化中一般的规律是, 原料与催化剂接触得愈密切, 得到的烷基化产物质量愈好。鉴于这一点, 本发明的方法在以间歇式运行时, 其特征是采用强机械搅拌或晃摇反应物和催化剂。

在连续式运行的一个方案中, 使反应物保持在足够的压力和温度以使其基本上处于液态, 然后通过分散装置迫其连续进入反应区。分散装置可以是射流管、喷嘴和多孔管等。然后通过常规混合方式如机械搅拌或流动系统的湍动等使反应物与催化剂混合。经足够时间后, 可以连续地将产物与催化剂分离, 将产物排出反应系统, 同时将部分失活的催化剂循环至反应器。如本文所述, 可采用适宜的处理方法连续再生或活化一部分催化剂, 然后将其送至烷基化反应器。

本发明的方法提出了与含砷烷基化催化剂混合物再生相关的问题的解决方案, 即脱除混合物中至少部分 ASO。当烷基化连续重复使用其催化剂时, 在含砷烷基化催化剂中出现 ASO 的积累。在连续式烷基化方法中, ASO 反应产物在催化剂中积聚, 如不脱除, 便将达到不可接受的浓度, 对催化剂的性能产生不利影响, 进而影响烷基化产物的质量。通常需要保持含砷烷基化催化剂中 ASO 的浓度在不

高于约 20%(重量),该 ASO 的重量百分比基于催化剂混合物的总重,不包括 ASO 的重量。含砷催化剂中 ASO 浓度较好的是低于 15%(重量),更好的是低于 10%(重量)。含砷催化剂混合物中保持低浓度的 ASO 可能有某些工艺益处,但是据信 ASO 浓度超过约 10%(重量,基于催化剂)对催化剂的性能有不良影响。

因此,为了保持含砷烷基化催化剂混合物的催化活性,必须对催化剂进行处理,以脱除至少部分催化剂中所含的 ASO。为实现这一目的,一个方法是使含砷烷基化催化剂混合物与吸附物质接触,脱除含砷烷基化催化剂的至少部分 ASO 成分。然而,应注意到,通常在使催化剂混合物与吸附物质接触之前需要脱除含砷烷基化催化剂混合物的至少部分卤化氢组分,从而脱除至少部分 ASO 成分。因此,与吸附物质接触的混合物是在接触前脱除了至少部分,更好为大部分卤化氢组分的含砷烷基化催化剂混合物。

可采用任何适宜的方法自含砷烷基化催化剂分离卤化氢组分,例如闪蒸、蒸馏、萃取、汽提以及其它适用的分离方法。一种优选的方法是使用气体丁烷,最好是异丁烷作汽提剂将混合物抽提分离成含有至少部分,较好为大部分卤化氢组分的第一顶部物流,和含有至少部分,较好为大部分砷组分和至少部分,较好为大部分 ASO 的第一底部物流。

通常,第一底部物流中卤化氢的浓度低于约 10%(重量),该重量百分比是卤化氢的重量与第一底部物流总重之比,乘以因子 100。

优选的是,第一底部物流卤化氢的浓度低于约 5%(重量),更好的是低于 2%(重量)。由于难以用汽提方法从混合物中除去所有卤化氢,从实际角度看,第一底部物流中卤化氢浓度的低限可达到约 0.1%(重量),最好低于约 0.1%(重量)。因此,混合物中卤化氢的浓度范围可为约 0.1 至 10%(重量),较好可达约 0.1 至 5%(重量),更好可达约 0.1 至 2%(重量)。

业已得到确认,ASO 污染的含砷混合物中即使存在低浓度卤化氢化合物,特别是氟化氢,当其与活性炭接触时具有降低活性炭吸附剂自含砷混合物中选择性脱除 ASO 的能力的作用。如图 2 的数据所示,与活性炭相接触的含砷混合物中低浓度氟化氢具有使活性炭脱除 ASO 基本无效的作用。因此,本发明的一个重要且关键的方面是 ASO 污染的含砷混合物在与含碳物接触时基本不存在卤化氢浓度。

自 ASO 污染的含砷混合物中脱除卤化氢的单一分离步骤一般不能分离明显足够量的含砷烷基化催化剂混合物中的卤化氢从而使含砷混合物中卤化氢浓度低到足以使碳物质能有效地从含砷混合物中脱除 ASO。因此,通常需要上述分离步骤的第一底部物流经过第二分离步骤,得到第二顶部物流和第二底部物流。可采用任何适宜的方法分离底部物流中所含的卤化氢,例如闪蒸分离、蒸馏、萃取、汽提以及其它适用的分离方法。一种可取的方法是通过汽提将第一底部物流分离成第二顶部物流和第二底部物流,第二顶部物流含有

至少部分,较好为大部分底部物流的卤化氢,第二底部物流含有至少部分,较好为大部分底部物流的砒和至少部分,较好为大部分底部物流的 ASO。由第一底部物流汽提卤化氢的方法可采用气态丁烷,最好是异丁烷作汽提剂。

通常,第二底部物流中卤化氢的浓度将低于约 1%(重量),该重量百分比是卤化氢的重量与第二底部物流的总重之比,乘以因子 100。较好的是,第二底部物流中卤化氢的浓度低于约 0.5%(重量),更好的是低于约 0.25%(重量)。

可进一步将第二底部物流分离成 ASO 流和砒流,可采用任何适宜的方法分离第二底部物流中至少部分砒,得到含第二底部物流中至少部分砒的砒流和含 ASO 的 ASO 流。业已发现,当卤化氢以极低的量或以非常低的浓度,较好低于约 0.5%(重量)或更好低于约 0.25%(重量)存在于砒和卤化氢混合物中时,ASO 与某些砒在同时处于液态时是不相混溶的。因此,如果自上述含砒、卤化氢和 ASO 混合物中脱除了显著量的卤化氢,可实现 ASO 和砒的液-液相分离。因此,对于液相 ASO 和液相砒间的液-液相分离的有效进行,分离前混合物中的卤化氢必须低于约 30%(重量),如果卤化氢浓度高于约 30%(重量),ASO 和砒将主要形成单一的液相。因此,如果卤化氢的量足够低,分离出的 ASO 相的 ASO 浓度将高于 65%(重量),砒浓度低于 35%(重量)。对于分离的砒相,其砒浓度将高于 75%(重量),ASO 浓度低于 25%(重量)。较好的是,ASO 相中 ASO 高于

80%(重量),砒低于 20%(重量)。砒相中的砒浓度较好的是高于 80%(重量),ASO 浓度低于 20%(重量)。更好的是,ASO 相中的 ASO 高于 90%(重量),砒低于 10%(重量);砒相中的砒高于 85%(重量),ASO 低于 15%(重量)。

通过至少一个分离步骤脱除含砒烷基化催化剂中大部分卤化氢得到如前述的砒相或砒流的 ASO 污染的含砒混合物使得有可能使用活性炭吸附剂脱除至少部分,最好大部分砒流中的 ASO,得到降低了 ASO 浓度的砒流。砒流与吸附剂接触的步骤需要脱除至少约 75%(重量)砒流中所含的 ASO。不过,较好的是可从砒流中脱除其中至少约 85%(重量) ASO,最好是可脱除至少 95%(重量)ASO。因此,在大多数情形下,砒流中的 ASO 浓度将低于约 2%(重量,基于砒流的总重)。较好的是,砒流中 ASO 的重量百分数可低于约 1.0,更好的是,ASO 的量将低于 0.1%(重量)。降低了 ASO 浓度的砒流可被重新用作含有砒和卤化氢、由砒和卤化氢构成或主要由砒和卤化氢构成的含砒烷基化催化剂的一部分。

一般,用于本发明的吸附物质可装于一个限定了接触区的容器中,使砒流与吸附物质接触,脱除至少部分,较好为大部分砒流中的 ASO。然而,本发明并不局限于使用标准的容器限定接触区,可利用本领域任何适宜的方式使砒流与吸附物质接触。

用来从砒流中脱除 ASO 的吸附物质可以是任何能有效脱除混合物中至少部分 ASO 的吸附剂。优选的是炭或活性炭。

炭吸附物质可以是适于本发明选择性脱除砒流中至少部分 ASO 的活性炭物质。活性炭吸附剂特征在于其较大的比表面积,根据 ASTM 标准试验方法 D3663—84(*Standard Test Method for Surface Area of Catalysts*),其比表面积的范围可为约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 。ASTM 试验方法 D3663—84 作为本文的一部分并作为参考文献。此外,活性炭吸附剂特征还在于其孔径,根据 ASTM 标准试验方法 D4284—88(*Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury-Intrusion Porosimetry*),其孔径的范围可为约 $10\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 。该 ASTM 标准试验方法 D4284—88 引入本文并作为参考文献。通常倾向使用市场可供的活性炭。一种市场可供的适用活性炭例如商品名为 *Calgon Filtrasorb400* 的产品,由 *Calgon Carbon Corp.* 出产和销售。

砒流与吸附剂组合物接触的工艺条件可以是任何适于有效脱除砒流中至少部分 ASO 的条件,砒流含有砒和 ASO。吸附剂的脱除效率据信与接触压力没有太大的关系,因为吸附现象被认为是液—固间相互作用的结果。然而,工艺压力应超过约 0.5 绝对大气压,并可高至 30 个绝对大气压或更高。通常的操作压力范围为约常压至约 200Psig(表压)。

至于接触温度,任何适于从砒流中有效脱除至少部分 ASO 的温度都可采用。一般,温度的上限和下限取决于所处理的混合物的物

理性质和混合物中 ASO 的物理性质。对于温度的下限来讲,纯四氢噻吩砜的熔点为约 $81.3-82.0^{\circ}\text{F}$,但是当四氢噻吩砜与水 and 卤化氢呈混合物的形式时,其熔点显著降低。因此,接触温度的下限约为 0°F 。对于温度的上限,决定因素包括 ASO 的初沸点温度和混合物中的砜组分开始热解的温度。因此,接触温度的上限约为 400°F 。可以说,一般接触温度范围可为约 0°F 至约 400°F ,较好为约 50°F 至 350°F ,最好为约 60°F 至 325°F 。

参见图 1,该图示出了烷基化流程 10。含有烯烃和异链烷烃的混合烃进料经管线 14 进入反应器升管 12。反应器升管 12 限定了反应区,混合烃进料在反应区与含有四氢噻吩砜和卤化氢的催化剂接触或与之混合,以生成反应产物和反应付产物。烃进料混合物中的烯烃通常包括一种或多种具有 3—5 个碳原子的烯烃,烃进料混合物中的异链烷烃一般具有 4—6 个碳原子。经管线 16 将催化剂混合物引到反应器升管 12。烃进料混合物和催化剂混合物的相混合物穿过反应器升管 12 限定的反应区,在反应区发生反应,烃混合进料中的烯烃与混合进料中的异链烷烃反应,生成烷基化反应产物。此外,在反应区形成反应付产物 ASO。反应物流经反应器升管 12 进入沉降器 18,沉降器 18 限定了分离区,将烷基化产物与催化剂混合物分离,得到分离的反应产物 20 和分离的催化剂混合物 22。催化剂混合物 22 中含有可观量的烷基化反应付产物 ASO。分离的反应产物 20 通过管线 24 送至下游处理。分离的催化剂混合物 22 可经管线 26 和 16 循

环至反应器升管 12 重新作为烷基化催化剂混合物使用。管线 26 中部有催化剂冷却器 28, 冷却器 28 限定了一个传热区, 将分离的催化剂混合物 22 的热量交换传热液体如水。

至少部分, 有时称之为滑流或有阻力流的催化剂混合物 22 通过管线 30 至第一汽提塔 32, 塔 32 限定了第一分离区, 用于将分离出的催化剂混合物 22 的滑流部分分成含有至少部分滑流或混合物中的氟化氢的第一顶部物流, 和含有至少部分混合物中的四氢噻吩砒的第一底部物流。第一底部物流也可含有至少部分混合物中的 ASO, 通过管线 34 引入气态异丁烷从混合物中汽提氟化氢。第一顶部物流经管线 36 送至沉降器 18, 氟化氢与分离的催化剂混合物 22 合并以再利用, 汽提剂异丁烷与分离的反应产物 20 合并。

气提塔 32 的第一底部物流经管线 38 至第二汽提塔 40, 塔 40 限定了第二分离区, 用于将第一底部物流分成含有至少部分第一底部物流中的氟化氢的第二顶部物流, 和含有至少部分第一底部物流中的四氢噻吩砒和至少部分 ASO 的第二底部物流。经管线 34 和 42, 将气态异丁烷引入第二汽提塔 40, 从第一底部物流中汽提氟化氢。

第二底部物流经管线 44 自第二汽提塔 40 送至相分离器 46, 相分离器 46 限定了第三分离区, 用于将第二底部物流分成 ASO 相 48 以获得 ASO 流, 和四氢噻吩砒相 50, 得到四氯噻吩砒流。ASO 流通过管线 52 送去下游处理。四氢噻吩砒流通过管线 54 自相分离器

46 送至接触器 56, 接触器 56 内含吸附材料, 优选活性炭。接触器 56 限定了接触区, 用以使四氢噻吩砜流与吸附剂例如炭接触, 至少脱除四氢噻吩砜流中所含的部分 ASO, 从而得到降低了 ASO 浓度的四氢噻吩砜流。低浓度 ASO 的四氢噻吩砜流通过管线 58 被送至沉降器 18, 在此与分离的催化剂混合物 22 合并以重新使用。第二顶部物流经管线 60 自汽提塔 40 送至顶部积聚器 62, 积聚器 62 限定了又一分离区, 用于分离烃相 64 和氟化氢相 66。烃相 64 通过管线 68 自顶部积聚器 62 离开, 送去下游进一步处理。氟化氢相 66 通过导管 70 自积聚器 62 送至沉降器 18, 在此与分离的催化剂混合物 22 合并以重新利用。管线 60 中间有顶部冷凝器 72, 它限定了一个传热区, 用于将第二顶部物流的热量交换给冷凝该物流的设置。

下述实施例说明本发明的优点, 实施例是示例性的, 并不对本发明形成任何限制。

实施例 1

本例说明用以获得活性炭自含一定浓度 ASO 的四氢噻吩砜中吸附 ASO 的能力的相关数据的实验方法。

试验炭材料自含四氢噻吩砜和 ASO 混合物回收 ASO 方面的应用的一般实验步骤包括使用直径约 1 英寸、长度为 12—24 英寸的玻璃管。可将玻璃棉或玻璃珠置于管的底部以支撑活性材料, 将玻璃珠或玻璃棉置于活性材料的上部以助于含四氢噻吩砜的混合物在活性材料上均匀分布。可对玻璃管进行选择性的加热以诱导含四氢噻吩

砒的混合物通过活性材料床流动。含四氢噻吩砒的混合物其四氢噻吩砒与 ASO 的重量比为约 9 : 1。滤液的颜色表明活性材料吸附能力的失活时间,对此加以监视以确定何时实验结束。

实施例 2

本例说明活性炭自含四氢噻吩砒和 ASO 的混合物中吸附 ASO 的能力与含四氢噻吩砒的混合物中氟化氢浓度的出人预料的函数关系。

用以获得表 1 数据的实验方法基本与实施例 1 相似。在与活性炭材料接触之前,在含四氢噻吩砒的混合物中建立各种不同的氟化氢浓度。获得的数据列于表 I,所列数据出人预料地表明含四氢噻吩砒的混合物中的酸浓度水平对活性炭吸附 ASO 的能力有很大影响。图 2 也用这些数据做出了绘图。

表 I

活性炭自含四氢噻吩砒(四氢噻吩砒与 ASO 为 9 : 1)的混合物吸附 ASO 与 HF 浓度的函数关系。

含四氢噻吩砒混合物中 HF 浓度(重量%)	炭吸附能力 (炭上 ASO 重量%)
0.02	50
0.10	19
0.50	4
1.00	无

在以较好的实施方案对本发明进行描述的同时,本领域的技术人员可对其做出合理的变更和改进,这样的变更和改进在本发明以及所附的权利要求书范围之内。

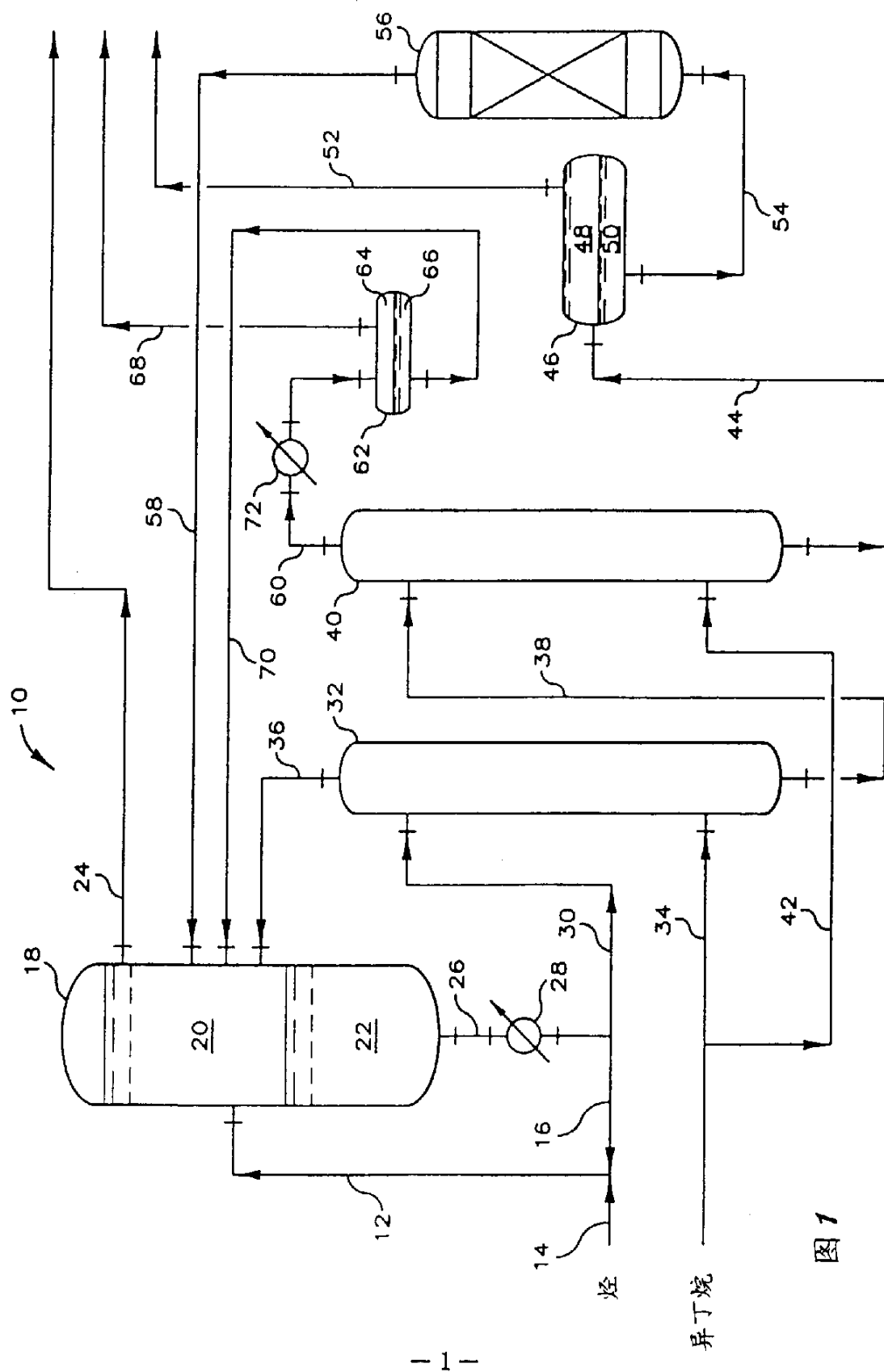


图 1

活性炭吸附 ASO 与 HF 深度的函数关系

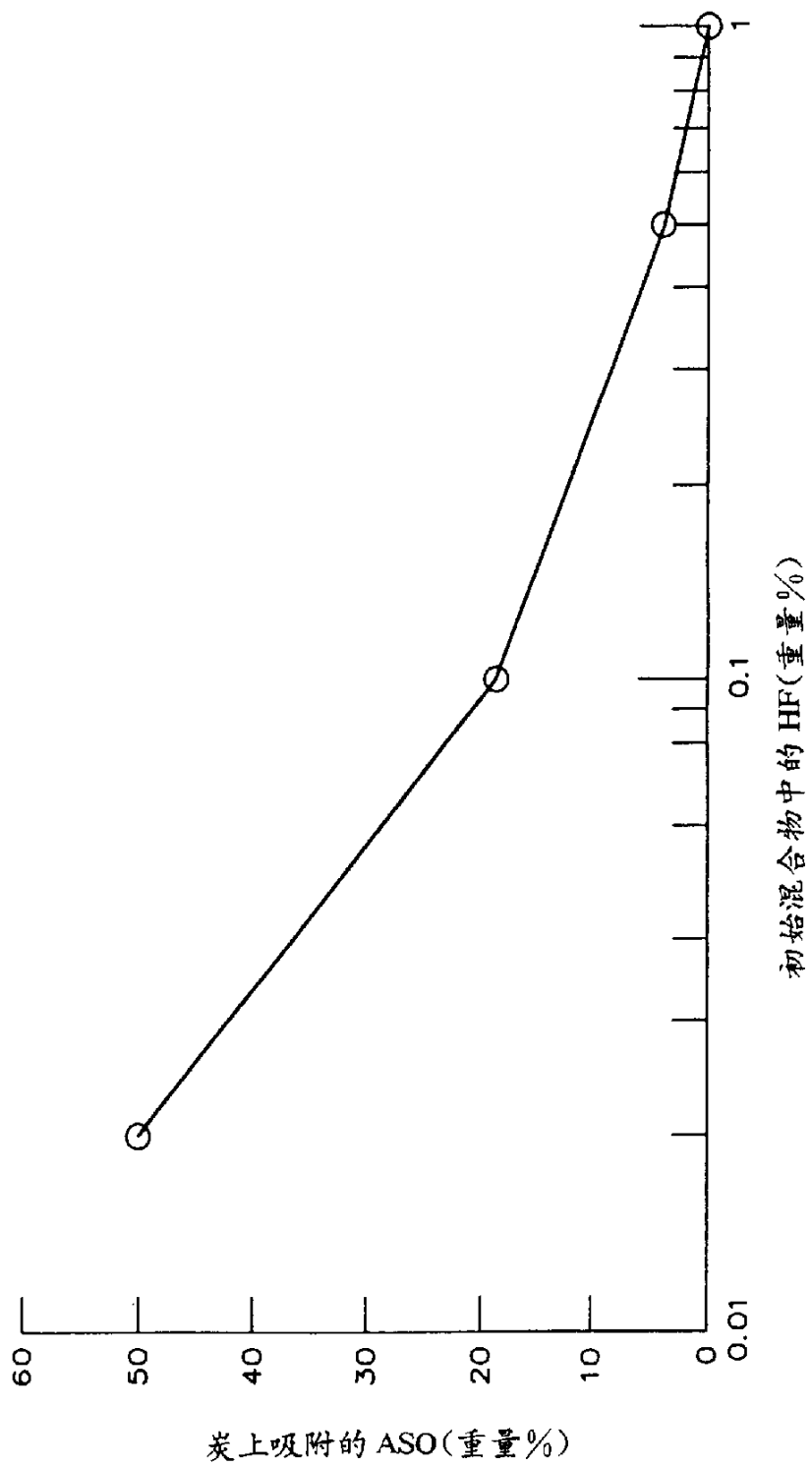


图 2