

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

79254

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.10.1967 (P. 123 336)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.09.1975

Kl. 12o, 1/01

MKP C07c 3/52



Twórcy wynalazku: Don Burton Carson, William Beveridge Borst Jr.

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

Sposób alkilowania izoparafin olefinami

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania izoparafin olefinami.

Produkcja izoparafin o wysokim ciężarze cząsteczkowym i cennych właściwościach przeciwstukowych, stosowanych jako składniki paliw samochodowych i lotniczych ma poważne znaczenie w przemyśle rafineryjnym ropy naftowej.

Ponadto wysokopreżne silniki samochodowe wymagają stosowania paliw przeciwstukowych, warunkujących uzyskanie dużej sprawności silnika. Tak więc duży popyt na paliwa o wysokiej liczbie oktanowej zwiększył zapotrzebowanie na wysokocząsteczkowe izoparafiny jako dodatków do mieszanek paliwowych.

Dogodnym źródłem izoparafin o wysokim ciężarze cząsteczkowym jest proces katalitycznego alkilowania niskowrzących izoparafin, np. izobutanu, olefinami, takimi jak propylen, butyleny, amyleny lub ich mieszaniny.

Wiadomo, że proces katalitycznego alkilowania węglowodorów, np. przy użyciu kwasu fluorowodorowego jako katalizatora, stał się ważnym źródłem wytwarzania na drodze syntezy alkilowanych węglowodorów i ich pochodnych.

Ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 329474 znany jest sposób alkilowania izoparafin monoolefinami w obecności katalizatora kwasowego, takiego jak ciekły kwas fluorowodorowy, który wprowadza się do górnej części pionowego, wydłużonego reaktora, a mieszaninę węglowodorów izo-

2

parafinowych i monoolefinowych wprowadza się jednocześnie kilkoma wlotami rozmieszczonymi na różnych poziomach reaktora. Ponadto otworem na niższym poziomie wprowadza się do reaktora dodatkowo węglowódor izoparafinowy. Katalizator kwasowy spływa w dół poprzez wznoszącą się fazę węglowodorową a produkt alkilowania odprowadza się na zewnątrz z góry reaktora. Kwas, zbierający się w dolnej części reaktora zwraca się do jego górnej części za pomocą pompy.

Z publikacji D. H. Putney'a w „Advances in Petroleum Chemistry and Refining”, tom II, str. 315—355, zatytułowanej „Sulfuric Acid Alkylation of Paraffins” znany jest sposób alkilowania izoparafin olefinami, w którym stosowany jako katalizator kwas siarkowy miesza się ze stanowiącymi substraty reakcji węglowodorami izoparafinowymi i olefinowymi przy użyciu wirnika o dużej prędkości, a otrzymaną emulsję odprowadza się do odстойnika, w którym następuje rozdzielenie warstwy kwasowej i węglowodorowego produktu alkilowania. Katalizator zwraca się do reaktora za pomocą pompy wirnikowej.

Wadą opisanych sposobów jest wysoki stopień korozji urządzeń pompujących, zwłaszcza przy stosowaniu jako katalizatora kwasu fluorowodorowego.

Stwierdzono, że wady tej można uniknąć, gdy strumień węglowodorów wprowadza się pod ciśnieniem, które unosi katalizator kwasowy ku gó-

rze. Katalizator, oddzielony od mieszaniny poreakcyjnej, kieruje się pod wpływem siły grawitacji ponownie do strefy reakcji. Układ pracuje na zasadzie syfonu, bez konieczności pompowania zużytego kwasu, dzięki czemu unika się problemu korozji, wywoływanej przez kwasowy katalizator.

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania izoparafin olefinami, w obecności ciekłego katalizatora, takiego jak kwas fluorowodorowy w wydłużonej w kierunku pionowym strefie reakcji, do której mieszanina węglowodorów jest wprowadzana jednocześnie kilkoma wlotami rozmieszczonymi na różnych poziomach wydłużonej strefy reakcji pod ciśnieniem wystarczającym do utrzymania mieszaniny węglowodorów i katalizatora w fazie ciekłej, przy czym z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej, zawierającej katalizator, nieprzereagowane węglowodory i produkt reakcji, oddziela się w strefie osadzania katalizator i przynajmniej częściowo zawraca go do strefy reakcji, zaś otrzymany produkt odprowadza się z układu reakcyjnego na zewnątrz, polegający na tym, że do wydłużonej w kierunku pionowym strefy reakcji wprowadza się od dołu ciekły katalizator, który wraz z doprowadzanymi izoparafinami i olefinami unosi się ku górnej części strefy reakcji pod działaniem ciśnienia, pod którym doprowadzane są stanowiące substraty reakcji węglowodory i kierowany jest wraz z mieszaniną poreakcyjną, wytworzoną w czasie przepływu reagentów przez strefę reakcji, do mieszczącej się nad strefą reakcji, strefy osadzania, gdzie następuje rozwarstwienie mieszaniny poreakcyjnej na warstwę kwasową katalizatora, którą pod wpływem siły grawitacji kieruje się ponownie do strefy reakcji i warstwę węglowodorów zawierającą żądany produkt, którą odprowadza się na zewnątrz układu reakcyjnego, po czym wydziela się z niej żądany produkt znanym sposobem.

Chociaż wynalazek znajduje szczególnie zastosowanie w przypadku alkilowania izobutanu butylenem, można go wykorzystać także do innych węglowodorów. Tak więc przy stosowaniu parafin, takich jak izopentany, jednego lub kilku izoheksanów lub mieszanin tych węglowodorów, heptanów o rozgałęzionym łańcuchu lub innych alifatycznych, węglowodorów oraz normalnych gazowych olefin, jak propylen, 1-buten, 2-buten, izobutylen, amyleny, hekseny, hepteny i olefiny o wyższym ciężarze cząsteczkowym, wytwarza się paliwo silnikowe, lotnicze lub wyżej wrzące węglowodory alifatyczne.

Wynalazek przewiduje stosowanie pewnych dodatków do kwasu fluorowodorowego lub fluorowodoru jako katalizatora, takie jak mieszaniny kwasu siarkowego i fosforowego, mieszaniny kwasu solnego i niektóre kompleksy z chlorkiem glinu i chlorkiem baru a także sam kwas siarkowy.

Tak więc określenie katalizator „fluorowodorowy” oznacza katalizator, w którym fluorowodor jest głównym czynnym składnikiem.

Można stosować czysty bezwodny fluorowodor lub kwas fluorowodorowy, a także fluorowodor z różnymi dodatkami lub promotorami, takimi jak fluorek boru. Zazwyczaj jako świeży katalizator

stosuje się bezwodny fluorowodor o czystości technicznej. Jednak można stosować także fluorowodor zawierający około 10% objętościowych lub więcej wody. Nadmierne rozcieńczenie wodą jest niepożądane ze względu na zmniejszenie aktywności katalizatora i powstanie problemu korozji aparatury.

W celu zmniejszenia tendencji do polimeryzacji korzystnie utrzymuje się izoparafiny i olefiny w proporcji molowej odpowiednio 1-20:1, korzystnie 3-15:1.

Alkilowanie przebiega w temperaturze od $-17,8^{\circ}\text{C}$ do 93°C , korzystnie $-1,1^{\circ}\text{C}$ do 44°C , przy czym stosuje się ciśnienie utrzymujące węglowodory i katalizator w fazie ciekłej, np. 1-40 atm. zazwyczaj rzędu 13,6 atm.

Czas kontaktu reagentów w strefie reakcji zazwyczaj wynosi poniżej 5 minut, korzystnie poniżej 2 minut, np. 10-60 sekund.

Proces alkilowania prowadzi się w obecności katalizatora fluorowodorowego stosowanego w strefie reakcji w ilości zapewniającej stosunek objętościowy katalizatora do węglowodorów odpowiednio 0,5-2,5:1.

Załączony rysunek ilustruje główne założenie wynalazku. Olefiny doprowadzane przewodem 10 miesza się z izoparafinami doprowadzanymi przewodem 11, tworząc w przewodzie 12 strumień mieszaniny zasilającej, który dzieli się np. na 3 oddzielne, korzystnie jednakowe strumienie, wprowadzane do reaktora 16 przewodami 13, 14 i 15.

Reaktor 16 zawiera wymienniki ciepła (nie pokazane na rysunku), korzystnie wężownice wodne, przy czym czas kontaktu mieszaniny w reaktorze 16 powinien być wystarczający do zmniejszania się mieszaniny reagentów z katalizatorem w celu właściwego przebiegu reakcji i wynosi np. 15 sekund. Korzystnie stosuje się również dodatkowo chłodzenie reaktora wodą.

Mieszanina zasilająca wprowadzana do reaktora 16 np. przewodem 15 w jakimś punkcie pośrednim reaktora napotyka ciekły katalizator, stanowiący kwas o odpowiedniej gęstości, doprowadzany przewodem 20, z którym miesza się. Tak więc w punkcie wtryskiwania mieszaniny reagentów przewodem 15 znajduje się wystarczająca ilość katalizatora dla dokonania reakcji alkilowania. Wymienniki ciepła są rozmieszczone w reaktorze w taki sposób, aby wywiązywane ciepło reakcji ze strumienia doprowadzanego przewodem 15 zostało odprowadzone zanim reagująca mieszanina osiągnie następny wlot mieszaniny węglowodorów przewodem 14, przy czym warunek ten dotyczy wszystkich wlotów doprowadzanej mieszaniny izoparafin i olefin. Zasada wprowadzania reagentów wieloma dopływami do wydłużonej strefy reakcji w powyższy sposób umożliwia doskonałą kontrolę wydzielanego ciepła i regulowanie temperatury procesu, co ma istotny wpływ na zapobieganie tworzeniu się produktów polimeryzacji i przebiegu innych reakcji ubocznych.

Odprowadzane ze strefy reakcji przewodem 17 zalkilowane węglowodory, nieprzereagowane izoparafiny i katalizator wprowadza się do odстойnika 18, zainstalowanego powyżej górnego poziomu re-

aktora. W odstojniku 18 następuje rozwarstwienie węglowodorów i katalizatora, skąd przewodem 19 odprowadza się węglowodory w celu odzyskania zalkilowanego produktu i oddzielenia nieprzereagowanych izoparafina. Faza kwasowa, stanowiąca dolną warstwę jest co najmniej częściowo odprowadzana przewodem 20 do reaktora 16 przepływem grawitacyjnym, przy czym przewód 20 nie zawiera zaworów ani innych przeszkód, które przeszkadzałyby swobodnemu spływaniu katalizatora z odstojnika do reaktora. Sposób taki w znacznym stopniu upraszcza stosowane urządzenie związane z zawracaniem kwasu do reaktora i eliminuje problem korozji. Przepływ katalizatora zachodzi na zasadzie syfonu, w wyniku różnicy ciężyć właściwych pomiędzy katalizatorem o odpowiednim stężeniu i względnie małym ciężarem właściwym węglowodorów oraz mniej stężoną mieszaniną poreakcyjną a ciśnieniem wtryskanej do reaktora mieszaniny węglowodorów, po czym świeży kwas fluorowodorowy doprowadza się do reaktora przewodem 21. Tym samym przewodem przesyła się kwas zregenerowany oraz kwas odzyskany z odstojnika.

Zaletą wynalazku jest wyeliminowanie konieczności stosowania pomp do zawracania kwasu do strefy reakcyjnej. Do reaktora pompuje się strumień węglowodorów nie powodujących korozji, pod ciśnieniem utrzymywanym w strefie alkilowania.

Poniższy przykład ilustruje wynalazek.

Przykład. W urządzeniu, którego schemat przedstawiono na rysunku, prowadzono proces alkilowania z wydajnością 31,7 m³/godz. alkilowanych węglowodorów o prężności par 0,48 atm. i liczbie oktanowej 105 z dodatkiem 0,79 ml/l czterotylku ołowiu. Proces prowadzono przy użyciu fluorowodoru jako katalizatora, przy czym zużycie fluorowodoru wynosiło poniżej 0,57 g/l otrzymanych alkilowanych węglowodorów.

W procesie użyto olefiny o następującym składzie w procentach objętościowych:

etan	0,2
propylen	18,6
propan	9,7
butyleny	35,3
izobuten	21,7
n-butan	8,5
amyleny	3,6
izopentan	2,4

Olefiny mieszano podczas wprowadzania do reaktora z izoparafina w proporcji odpowiednio 27,8:27,1 m³/godz. Skład izoparafina w procentach objętościowych był następujący:

propan	4,5
izobutan	52,1
n-butan	41,7
izopentan	1,7

Otrzymywano mieszaninę węglowodorów użytych do alkilowania w ilości 55,3 m³/godz.

Do powyższej mieszaniny dodawano 316 m³/godz. powrotnego izobutanu otrzymywanego w znany sposób, nie pokazany na schemacie i mieszaninę otrzymywaną w ilości 371 m³/godz. rozdzielano na 3 jednakowe strumienie w ilości po 124 m³/godz.,

które wprowadzano do reaktora przewodami 13, 14 i 15 z prędkością 371 m³/godz. Przewodem 20 wprowadzano do reaktora 16 około 363 m³/godz. fluorowodoru jako katalizatora. Proces prowadzono w następujących warunkach:

Proporcja molowa izobutanu do olefin	13
Proporcja objętościowa katalizatora do węglowodorów	1,0
Temperatura w reaktorze	38°C

Ciśnienie w reaktorze	14,7 atm
-----------------------	----------

Mieszaninę poreakcyjną odprowadzano z reaktora do pionowego odstojnika umieszczonego nad reaktorem, z prędkością 726 m³/godz. Po oddzieleniu fazy kwasowej od fazy węglowodorowej, węglowodory odprowadzano z odstojnika w znany sposób, w ilości 362 m³/godz., z których odzyskiwano i zawracano do obiegu izobutan oraz alkilowany produkt o właściwościach wyżej określonych.

Oddzieloną fazę kwasową zawracano do reaktora przepływem grawitacyjnym, z prędkością 363 m³/godz. W tym zestawie urządzeń nie zachodziła potrzeba stosowania przepływu wymuszonego i zaworów sterujących, ponieważ faza kwasowa spływała swobodnie wskutek różnicy poziomów oraz różnicy gęstości fazy kwasowej i mieszaniny poreakcyjnej. Część fazy kwasowej odprowadzono z odstojnika do regeneratora kwasu (nie pokazanego na rysunku) w celu usunięcia smół i innych zanieczyszczeń. Oczyszczony kwas z regeneratora, jak również kwas odzyskany z procesu frakcjonowania surowych węglowodorów zalkilowanych w znany sposób, zawracano do reaktora i uzupełniano świeżym kwasem do uzyskiwania całkowitej ilości stosowanej w procesie, to jest 363 m³/godz.

Reaktor 16 zawierał wewnątrz węzownice wodne w celu odprowadzania ciepła reakcji. Otwory wlotowe 13, 14 i 15 były rozmieszczone w ten sposób, że wyzwalone ciepło reakcji zachodzącej na drodze przepływu reagentów, poczynając od wlotu 15, było odprowadzone za pomocą węzownic chłodzących i przez samą masę przepływającą z prądem w reaktorze, przed nowym źródłem ciepła ze strumienia wlotu 14, uzyskując w ten sposób możliwość dokładnej regulacji temperatury w strefie reakcji. Ilość ciepła odprowadzanego przez chłodnicę wynosiła w przybliżeniu 3,68·10⁶ kilokalorii na 1 godzinę.

Rozmieszczenie wlotów doprowadzających węglowodory do reaktora może być różna, korzystnie jednak wzdłużnie, w osi pionowej. Termin „wzdłużnie” określa rozmieszczenie otworów wzdłuż osi pionowej reaktora i może dotyczyć rozmieszczenia wzdłuż linii prostej lub w układzie spiralnym, jednak na różnych poziomach, jednakowo od siebie oddalonych, w sposób umożliwiając bezpośredni kontakt z układem chłodniczym, niezbędnym w procesie.

Określenie szybkości przepływu mieszaniny węglowodorów doprowadzanej do strefy reakcji poszczególnymi wlotami jest niezbędne w powiązaniu z prędkością zmiany temperatury w reaktorze a także dla ustalenia szczegółów konstrukcyjnych i technologicznych procesu.

Natężenia przepływu poszczególnych wlotów mieszaniny węglowodorów do strefy reakcji mogą być

regulowane w znany sposób, np. za pomocą zaworów i mogą różnić się między sobą, jeśli proces wymaga zmiany natężenia przepływu w danej części strefy reakcji aby ciepło wywołane reakcją było doprowadzone zanim tor przepływu nie dosięgnie następnego źródła ciepła.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób alkilowania izoparafina olefinami, w obecności ciekłego katalizatora, takiego jak kwas fluorowodorowy, w wydłużonej w kierunku pionowym strefie reakcji, do której mieszanina węglowodorów jest wprowadzana jednocześnie kilkoma wlotami rozmieszczonymi na różnych poziomach wydłużonej strefy reakcji, pod ciśnieniem wystarczającym do utrzymania mieszaniny węglowodorów i katalizatora w fazie ciekłej, przy czym z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej, zawierającej katalizator, nieprzereagowane węglowodory i produkt reakcji, oddziela się w strefie osadzania ka-

talizator i przynajmniej częściowo zawraca go do strefy reakcji, zaś otrzymany produkt odprowadza się z układu reakcyjnego na zewnątrz, **znamienny tym**, że do wydłużonej w kierunku pionowym strefy reakcji wprowadza się od dołu ciekły katalizator, który wraz z doprowadzanymi izoparafinami i olefinami unosi się ku górnej części strefy reakcji pod działaniem ciśnienia, pod którym doprowadzane są, stanowiące substraty reakcji, węglowodory i kierowany jest wraz z mieszaniną poreakcyjną, wytworzoną w czasie przepływu reagentów przez strefę reakcji, do mieszczącej się nad strefą reakcji, strefy osadzania, gdzie następuje rozwarstwianie mieszaniny poreakcyjnej na warstwę kwasową katalizatora, którą pod wpływem siły grawitacji kieruje się ponownie do strefy reakcji i warstwę węglowodorów zawierającą żądany produkt, którą odprowadza się na zewnątrz układu reakcyjnego, po czym wydziela się z niej żądany produkt znanym sposobem.

