

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 932931 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application **932931**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B01J 27/32
C10G 17/10
C07C 2/60**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.06.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.06.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.12.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

26.06.1992 US 904938

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Abbott, Ronald G., Kingwood, TX 77345, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Eastman, Alan Dan, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Alkylointikatalyytin elvytys

Regenerering av en alkyleringskatalysator

Alkylointikatalyytin elvytys

5 Tämä keksintö liittyy hiilivetyjen muuntamismenetelmässä
käytettävän katalyyttikoostumuksen elvytykseen. Tarkemmin
sanottuna tämä keksintö liittyy sellaisen katalyyttiseoksen
elvytykseen, joka käsittää sulfoniyhdisteen ja vety-
halogenidiyhdisteen ja jota käytetään olefiinihiilivetyjen
10 alkyloinnissa isoparafiinihiilivedyillä.

Keksinnön tausta

Vähän aikaa sitten on tehty se löytö, että sulfoniyhdisteen
ja vetyhalogenidiyhdisteen käsittävä seos on tehokas kata-
lyytti käytettäväksi olefiinihiilivetyjen alkyloinnissa
15 isoparafiinihiilivedyillä alkylaattireaktiotuotteen, eli
alkylaatin, valmistamiseksi. Tämä löytö on kuvattu tai siitä
on esitetty patenttivaatimukset tai sekä kuvattu että sitä
koskevat patenttivaatimukset esitetty useissa patentti-
hakemusjulkaisuissa, kuten EP-patenttihakemusjulkaisussa
20 93107058.5, jonka tekijät ovat Abbot ja Randolph ja joka on
jätetty 1.5.1992, ja EP-patenttihakemusjulkaisussa 93107-
057.7, jonka tekijät ovat Abbot et al ja joka on jätetty
1.5.1992. Alkylaattireaktiotuote sisältää tavallisesti
25 hiilivetyjä, joissa on seitsemän tai enemmän kuin seitsemän
hiiliatomia, ja se on korkean oktaanilukunsa vuoksi
moottoripolttoaineena erittäin haluttu bensiiniin seostetta-
va komponentti.

30 Vaikkakin menetelmällä, jossa käytetään sulfonikomponentin
ja vetyhalogenidikomponentin käsittävää katalyyttikoos-
tumusta, saadaan hyvin korkealaatuista alkylaattituotetta,
on yksi sellainen sivuvaikutus, joka johtuu tällaisen me-
netelmän käytöstä alkylaatin tuotannossa, se, että siinä
35 muodostuu tiettyjä polymeroituneita reaktiosivutuottei-
ta, kuten happoon liukoisiksi öljyiksi eli ASO-yhdisteik-
si nimitettyjä sivutuotteita. Näitä polymeroituneita

reaktiosivutuotteita nimitetään happoon liukoisiksi öljyiksi koska ne liukenevat alkylointimenetelmässä käytettyyn katalyyttiin; ja ne jäävät siten katalyyttifaasiin erotettaessa alkylointikatalyyttistä hiilivetyseoksen ja alkylointikatalyytin kosketukseen saattamisesta tulokseksi saatu alkylaattituote. ASO:ta kertyy katalyyttiin alkylointimenetelmässä, jossa katalyyttifaasi erotetaan jatkuvasti alkylointireaktiotuotteesta valmistusmenetelmän reaktiovyöhykkeessä uudelleen käytettäväksi. Mikäli ASO:ta ei poisteta, tulee ASO-konsentraatiosta lopulta niin suuri, ettei se ole enää hyväksyttävää. Sulfonikomponentin ja vetyhalogenidikomponentin käsittävässä alkylointikatalyytissä olevan pienen ASO-konsentraation arvellaan vaikuttavan edullisesti alkylointimenetelmään tai sen tuotteeseen. Alkylointikatalyytissä olevilla suuremmilla ASO-konsentraatioilla on kuitenkin haitallinen vaikutus katalyytin aktiivisuuteen ja lopulliseen alkylaattilopputuotteeseen. Tiedetyt hyväksyttävät rajat ylittävä ASO-konsentraatio alkylointikatalyytissä johtaa alkylaattilopputuotteen oktaanin alenemiseen ASO-konsentraation asteittaisen nousun aiheuttaessa alkylaatin oktaanin asteittaisen laskun.

Tavanomaisissa alkylointimenetelmissä, joissa sulfonikomponentin ja vetyhalogenidikomponentin käsittävän edellä mainitun uuden katalyytin käytön vastakohtana käytetään katalyyttinä vetyfluoridia (HF), on tiettyjä tunnettuja menetelmiä ASO:n poistamiseksi jatkuvassa alkylointimenetelmässä käytetystä HF-katalyytistä. Tämä tarkoittaa yksityiskohtaisesti sitä, että riittävä määrä sitä HF-katalyyttiä, jota käytetään alkylointimenetelmässä, käsitellään eli elvytetään sellaisen ASO-määrän poistamiseksi sellaisella nopeudella, että tämä vastaa likimäärin ASO:n kerääntymisnopeutta alkylointikatalyyttiin. Tämä suoritetaan siten, että osa HF-katalyyttiä johdetaan kaasunpesukammioon, jossa HF erotetaan ASO:sta höyrymäisessä olomuodossa olevalla hiilivedyllä, kuten isobutaanilla, siten, että HF kul-

keutuu osana kaasunpesukammioista tulevaa ylimenohöyryvirtaa ja ASO joutuu kaasunpesukammioista tulevana pohjavirtana jatkokäsiteltäväksi.

- 5 Vaikkakin alkylointikatalyytin tavanomaiset elvytysmenetelmät ovat toimineet hyvin tavanomaisen HF-katalyytin elvytyksessä, ei tavanomaisia keinoja voida käyttää sulfonikomponentin sisältävän alkylointikatalyytin elvyttämiseksi. Tämä johtuu siitä, että ASO:n kiehumisväli menee päällekkäin
- 10 tiettyjen sulfonien, kuten sulfolaanin, kiehumislämpötilojen kanssa. Tämän johdosta ei yksinkertaisia tislausmenetelmiä, joita käytetään HF:n erottamiseksi ASO:sta, voida käyttää sulfonia sisältävän alkylointikatalyytin tehokkaaseen elvytykseen. Lisäksi on tarpeellista erottaa ASO sulfonista
- 15 sulfonin takaisinsaamiseksi alkylointimenetelmän katalyyttinä uudelleen käytettäväksi.

Keksinnön yhteenveto

- Edellä sanotun perusteella yksi tämän keksinnön kohde on
- 20 tarjota käyttöön uusi menetelmä alkylointikatalyyttien elvyttämiseksi.

- Vielä yksi tämän keksinnön kohde on tarjota käyttöön menetelmä ASO:n poistamiseksi sulfonikomponentin sisältävistä
- 25 alkylointikatalyyteistä.

- Vielä yksi tämän keksinnön kohde on tarjota käyttöön uusi happoon liukoinen öljykoostumus, joka on muodostunut reaktion sivutuotteena alkylointimenetelmästä, jossa käytetään
- 30 sulfonikomponentin sisältävää katalyyttiä.

- Tämän keksinnön mukainen menetelmä liittyy siten sulfonikomponentin sisältävää katalyyttiseosta käyttäen suoritettavaan olefiinihiilivetyjen alkylointiin parafiinihiilivedyillä. Sulfonia sisältävä seos, joka käsittää sulfonin ja
- 35 ASO:n, tuodaan kosketukseen adsorboivan materiaalin kanssa,

joka soveltuu siihen, että ainakin osa sulfonia sisältävän seoksen ASO-komponentista saadaan poistettua.

5 Tämän keksinnön mukainen koostumus on reaktion sivutuotteena muodostunut happoon liukoinen öljy alkylointimenetelmässä, joka käsittää vaiheen, jossa olefiineja ja isoparafiineja käsittävä hiilivetyseos ja sulfonikomponentin ja vetyhalogenidikomponentin käsittävä katalyyttiseos tuodaan kosketukseen keskenään.

10

Piirrosten pääpiirteittäinen kuvaus

Seuraavissa piirroksissa:

15 kuva 1 on kaavio menetelmästä, joka on yksi tämän keksinnön sovellutusmuoto; ja

20 kuva 2 on graafinen esitys, joka osoittaa aktiivihiilen kapasiteetin adsorboida ASO:ta sulfonia sisältävästä seoksesta tällaisessa seoksessa olevan HF:n painoprosenttimäärän funktiona.

Muut tämän keksinnön kohteet ja edut käyvät ilmi seuraavasta tämän keksinnön yksityiskohtaisesta kuvauksesta ja siihen liitetyistä patenttivaatimuksista.

25

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

25
30
35
Tämän keksinnön mukainen uusi happoon liukoinen öljykoostumus muodostuu reaktion sivutuotteena alkylointimenetelmässä, joka käsittää vaiheen, jossa olefiineja ja isoparafiineja käsittävä hiilivetyseos tuodaan kosketukseen alkylointikatalyytin kanssa, joka käsittää, koostuu tai koostuu olennaisesti vetyhalogenidikomponentista ja sulfonikomponentista. Tässä patenttiselityksessä ja patenttivaatimuksissa termi "happoon liukoinen öljy" eli "ASO" tarkoittaa niitä yhdyspolymeereja, jotka ovat happokatalysoiduissa hiilivetyjen reaktioissa muodostuneita erittäin olefiinisia öljyjä. Tietyntyyppisiä yhdyspolymeeri-

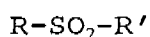
öljyjä on kuvattu ja luonnehdittu laajalti julkaisussa Journal of Chemical And Engineering Data olevassa Miron'in ja Leen artikkelissa, jonka otsikko on "Molecular Structure of Conjoint Polymers", s. 150 - 160, osa 8, numero 1. Tämä artikkeli on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säädösten nojalla. ASO:n fysikaaliset ominaisuudet ovat tietyn nimenomaisen hiilivetytyötteen, menetelmässä käytetyn katalyytin, syötteen sisältävien kontaminanttien, kuten rikkivedyn, butadieenin, hapetustuotteiden ja muiden yhdisteiden ja alkylointimenetelmän reaktio-olosuhteiden mukaisia. Siten tässä keksinnössä ASO on niitä yhdyspolymeereja, jotka ovat muodostuneet mono-olefiinien ja isoparafiinien kesken tapahtuneessa katalysoidussa reaktiossa, jossa on käytetty katalyyttiseosta, joka käsittää, koostuu tai koostuu olennaisesti sulfonikomponentista ja vetyhalogenidikomponentista. Katalysoidussa reaktiossa käytettäväksi soveltuvat edulliset mono-olefiinit ovat 3 - 5 hiiliatomisia mono-olefiineja ja edulliset isoparafiinit ovat on neljästä kuuteen hiiliatomia sisältäviä isoparafiineja. Edullinen sulfonikomponentti on sulfolaani ja edullinen vetyhalogenidikomponentti on vetyfluoridi.

Sulfonin sisältävän alkylointikatalyytin katalysoimasta hiilivetyreaktiosta peräisin oleva ASO-sivutuote voidaan lisäksi luonnehtia tavallisesti sellaiseksi, että sen ominaispaine 16 °C:ssa olevaan veteen verrattuna on alueella 0,8 - 1,0 ja keskimääräinen moolimassa on alueella noin 250 - noin 350 ja bromiluku on alueella noin 40 - 350.

Katalyyttikoostumuksen tai katalyyttiseoksen vetyhalogenidikomponentti voi olla vetyfluoridi (HF), vetykloridi (HCl), vetybromidi (HBr) tai näistä kahden tai useamman seos. Edullinen vetyhalogenidikomponentti on kuitenkin vetyfluoridi, jota voidaan käyttää katalyyttikoostumuksessa vedettömässä muodossa; mutta käytetty vetyfluoridikomponentti voi sisältää tavallisesti pienen määrän vettä. Vetyfluoridia ja sulfolaania sisältävässä katalyyttikoostumuksessa ei läsnä-

olevan veden määrä missään tapauksessa voi ylittää noin 30 paino-% vetyfluoridikomponentin kokonaispainosta, johon sisältyy vesi. Vetyfluoridikomponentissa esiintyvän veden määrä on edullisesti alle noin 10 paino-%. Vetyfluoridikomponentissa olevan veden määrä on edullisimmin alle 7 paino-%. Tämän keksinnön mukaisen katalyyttikoostumuksen vetyhalogenidikomponentin tai tarkemmin sanottuna vetyfluoridikomponentin ollessa kyseessä on selvää, että nämä termit tarkoittavat sitä, että vetyhalogenidikomponentti on joko vedetön seos tai ei-vedetön seos. Tässä keksinnössä tarkoittaa vetyhalogenidikomponentin sisältämän veden paino-% veden painon suhdetta veden ja vetyhalogenidin yhteispainoon sadalla kerrottuna painosuhteen ilmaiseiseksi prosentteina.

Sulfonit, jotka soveltuvat käytettäväksi tässä keksinnössä, ovat sulfoneita, joilla on yleinen kaava:



jossa R ja R' ovat monovalenttisiä alkyyli- tai aryylihiilivetysubstituentteja, joista kukin sisältää 1 - 8 hiiliatomia. Esimerkkeihin näistä substituentteista kuuluvat dimetyylisulfoni, di-n-propyylisulfoni, difenyylisulfoni, etyyylimetyylisulfoni ja alisykliset sulfonit, jossa SO₂-ryhmä on sitoutunut hiilivetyrenkaaseen. Tässä tapauksessa R ja R' muodostavat yhdessä haaroittuneen tai haaroittumattoman divalenttisen hiilivetyryhmän, joka sisältää edullisesti 3 - 12 hiiliatomia. Jälkimmäisten joukossa ovat erityisemmin soveltuvia tetrametyleenisulfoni tai sulfolaani, 3-metyylisulfolaani ja 2,4-dimetyylisulfolaani, koska niistä saadaan se etu, että ne ovat nestemäisiä olosuhteissa, joissa tässä keksinnössä kyseeseen tulevaa menetelmää käytetään. Näissä sulfoneissa voi myös olla substituentteja, erityisesti yksi tai useampi halogeeniatomi, kuten esimerkiksi kloorimetyylietyylisulfonissa. Näitä sulfoneja voidaan käyttää edullisesti seosten muodossa.

Alkylointikatalyytti, jota käytetään alkylointimenetelmässä, jossa ASO-reaktiosivutuote muodostuu, voi käsittää tässä keksinnössä esitetyn kuvauksen mukaisen vetyhalogenidikomponentin ja tässä keksinnössä esitetyn kuvauksen mukaisen sulfonikomponentin tai se voi koostua tai koostua olennaisesti tällaisista komponenteista. ASO-sivutuote muodostuu edullisesti alkylointimenetelmässä, jossa hiilivetyseos tuodaan kosketukseen sellaisen alkylointikatalyytin kanssa, jonka sulfonikomponenttina on sulfolaani ja vetyhalogenidikomponenttina on vetyfluoridi. Tapauksessa, jossa alkylointikatalyytti käsittää sulfolaanin ja vetyfluoridin, voidaan hyvät alkylointitulokset saada aikaan käyttäen vetyfluoridin ja sulfolaanin välisenä painosuhteena alkylointikatalyytissä suhdetta, joka on alueella noin 1 : 1 - noin 40 : 1. Edullinen vetyfluoridin ja sulfolaanin välinen painosuhde voi olla alueella 2,3 : 1 - noin 19 : 1 ja tämä voi edullisemmin olla alueella 3 : 1 - 9 : 1.

ASO-sivutuotteen saamiseksi talteen alkylointireaktiosta peräisin olevasta reaktionesteestä tai tuotteesta voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa keinoa, jolla ASO-sivutuote saadaan erotettua alkylaattituotteesta. Yksi esimerkki tällaisesta sopivasta erotuskeinosta on se, että annetaan faasien erottumisen tapahtua alkylointikatalyytin ja yleensä erittäin haaroittuneiden parafiinihiilivetyjen, muiden parafiinihiilivetyjen ja alkylaatin muodostamasta seoksesta muodostuvan alkylaattituotteen välillä, jonka jälkeen ASO poistetaan alkylointikatalyyttifaasista. ASO:n talteenottamiseksi alkylointikatalyytista voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa keinoa.

Jotta tämän keksinnön mukaisen alkylointireaktion selektiivisyyttä seitsemän tai tätä useamman hiiliatomia sisältävien haluttujen erittäin haaroittuneiden alifaattisten hiilivetyjen muodostumista kohtaan voitaisiin parantaa, on reaktiovyöhykkeessä haluttua saada aikaan isoparafiinihiilivetyjen huomattava stökiometrinen ylimäärä. Tässä keksinnös-

sä ajatellaan käytettäväksi isoparafiinihiilivetyjen ja olefiinihiilivetyjen välisiä moolisuhteita, jotka ovat noin 2 : 1 - noin 25 : 1. Isoparafiinin ja olefiinin välinen moolisuhde on edullisesti alueella noin 5 - noin 20 ja edullisimmin sen on oltava alueella 8 - 15. On korostettava kuitenkin sitä, että edellä mainitut isoparafiinin ja olefiinin väliset moolisuhteet ovat sellaisia, joiden on havaittu olevan kaupallisesti käytännöllisiä käyttöalueita; mutta tavallisesti pitää paikkansa se, että mitä suurempi alkylointireaktiossa oleva isoparafiinin ja olefiinin välinen suhde on, sitä parempi on tulokseksi saatavan alkylaatin laatu.

Alkylointireaktion lämpötilat, joita ajatellaan käytettäväksi tämän keksinnön yhteydessä, ovat tavallisesti alueella noin -18 °C - noin 66,0 °C. Matalammat lämpötilat suosivat isoparafiinin alkyloitumisreaktiota olefiinin kanssa kilpaillevien olefiinin sivureaktioiden, kuten polymeroitumisen, kustannuksella. Kaikki reaktionopeudet pienenevät kuitenkin lämpötilojen laskiessa. Tietyllä alueella olevista lämpötiloista, ja edullisesti alueella, joka on noin -1,1 °C - 54,0 °C, saadaan hyvä selektiivisyys isoparafiinin alkyloimiseksi olefiinilla kaupallisesti mielekkäillä reaktiionopeuksilla. Alkylointilämpötilan on kuitenkin oltava edullisimmin alueella 10 °C - 48,9 °C.

Tässä keksinnössä käytettäväksi ajatellut reaktiopaineet voivat olla alueella, joka ulottuu paineesta, joka riittää lähtöaineiden pitämiseen nestemäisessä faasissa, noin puolentoista (1,5) MPa suuruiseen paineeseen. Lähtöaineina olevat hiilivedyt voivat olla alkylointilämpötiloissa normaalisti kaasumaisia, joten edullisia ovat sellaiset reaktiossa käytettävät manometripaineet, jotka ovat alueella noin 280 kPa - noin 1,10 MPa. Kun kaikki lähtöaineet ovat nestemäisessä faasissa, ei paineen lisäämisellä ole merkittävää vaikutusta alkylointireaktioon.

Alkylointireaktiovyöhykkeellä vallitsevien hiilivetylähtö-
 aineiden kosketuksessaoloaikojen olisi tämän keksinnön
 mukaisen alkylointikatalyytin läsnäollessa oltava tavalli-
 sesti riittävän pitkiä, jotta niillä saataisiin aikaan
 5 olefiinilähtöaineen muuntuminen alkylointivyöhykkeessä
 olennaisesti täydellisesti. Kosketuksessaoloaika on edulli-
 sesti alueella, joka on noin 0,05 minuuttia - noin
 60 minuuttia. Tämän keksinnön mukaisessa alkylointi-
 menetelmässä, jossa käytetään sellaisia isoparafiinin ja
 10 olefiinin välisiä moolisuhteita, jotka ovat alueella noin
 $2 : 1 - 25 : 1$, jossa alkylointireaktioseos käsittää noin
 40 - 90 tilavuus-% katalyyttifaasia ja noin 60 -
 10 tilavuus-% hiilivetyfaasia, ja jossa pidetään yllä hyvää
 olefiinin kosketusta isoparafiiniin reaktiovyöhykkeessä,
 15 voidaan olefiini saada muuttumaan olennaisesti täydellisesti
 olefiinin tilavuusvirtanopeuksilla, jotka ovat noin 0,1 -
 noin 200 tilavuutta olefiinia tuntia ja katalyytin tilavuut-
 ta kohti (v/v/h). Optimaaliset tilavuusvirtanopeudet ovat
 lähtöaineina käytettyjen isoparafiinien ja olefiinien,
 20 tiettyjen nimenomaisten alkylointikatalyyttikoostumusten ja
 alkylointireaktion olosuhteiden mukaisia. Tämän johdosta
 edulliset kosketuksessaoloajat ovat riittäviä sellaisen
 olefiinin tilavuusvirtanopeuden aikaansaamiseksi, joka on
 alueella noin 0,1 - noin 200 (v/v/h) ja joka mahdollistaa
 25 sen, että lähtöaineena käytetty olefiini muuntuu alkylointi-
 vyöhykkeessä olennaisesti täydellisesti.

Alkylointimenetelmää voidaan käyttää joko panosprosessina
 tai jatkuvatoimisena menetelmänä, vaikkakin on edullista ta-
 loudellisista syistä käyttää jatkuvatoimista menetelmää.
 30 Alkylointimenetelmiä koskevan vakiintuneen käsityksen mukai-
 sesti on asian laita siten, että mitä läheisempi kosketus
 syötteen ja katalyytin välille saadaan aikaan, sitä
 paremmanlaatuista alkylaattituotetta saadaan. Tätä ajatellen
 35 on tämän keksinnön mukaisen menetelmän tunnusomaisena piir-
 teenä panosprosessina se, että lähtöaineita ja katalyyttia

sekoitetaan tai ravistellaan mekaanisesti voimakkaasti keskenään.

Jatkuvatoimisissa käyttötavoissa voidaan yhdessä sovellutus-
muodossa pitää reagoivia aineita sopivissa paineissa ja
5 lämpötiloissa niiden pitämiseksi olennaisesti nestemäisessä
faasissa ja ne pakotetaan jatkuvatoimisesti dispergointi-
välineiden läpi reaktiovyöhykkeeseen. Dispergointivälineet
voivat olla suihkuja, suuttimia, huokoisia päätekappaleita
ja muita näitä vastaavia välineitä. Lähtöaineet sekoitetaan
10 tämän jälkeen katalyyttiin käyttäen tavanomaisia sekoitus-
keinoja, kuten mekaanisia ravistelijoita tai virtaus-
järjestelmän aiheuttamaa pyörteilyä. Riittävän pitkän ajan
kuluttua tuote voidaan sitten jatkuvasti erottaa katalyy-
tistä ja ottaa erilleen reaktiojärjestelmästä samalla kun
15 osittain käytetty katalyytti palautetaan reaktoriin. Kuten
tässä keksinnössä on kuvattu, voidaan osa katalyytistä
elvyttää jatkuvasti tai aktivoida uudelleen millä tahansa
sopivalla käsittelyllä ja palauttaa alkylointireaktoriin.

20 Yksi tämän keksinnön sovellutusmuoto sisältää sellaisen
menetelmän ASO:n poistamiseksi sulfonia sisältävästä seok-
sesta, joka käsittää vaiheen, jossa sulfonikomponentin ja
ASO:n käsittävä sulfonia sisältävä seos tuodaan kosketukseen
adsorboivan materiaalin kanssa, joka soveltuu siihen, että
25 sillä voidaan poistaa ainakin osa mainitun sulfonia sisältä-
vän seoksen ASO-komponentista sulfonia sisältävän käsitellyn
seoksen muodostamiseksi. Adsorboiva materiaali voi olla
tässä keksinnössä kuvattuja materiaaleja ja se voi olla
alumiinioksidi, hiili tai jokin näiden seoksista. Sulfonia
sisältävän seoksen sulfonikomponentti on edullisesti sulfo-
30 laani. Sulfonia sisältävän seoksen ASO-komponenttia voi olla
läsnä sellainen määrä, joka ei ole enempää kuin noin 20 paino-
% sulfonikomponentista. ASO:n konsentraatio on edullises-
ti alle 15 paino-% sulfonikomponentista ja edullisimmin
seoksen ASO-konsentraatio on alle 10 paino-%. Sulfonia
35 sisältävän käsitellyn seoksen ASO-konsentraatio on saatu
pienemmäksi ja se on tavallisesti alle 2 paino-% sulfonia

sisältävästä seoksesta. ASO:n määrä on edullisesti alle 1 paino-% ja edullisimmin ASO:ta on alle 0,1 paino-% suuruisen määrä.

5 Toisessa tämän keksinnön mukaisessa sovellutusmuodossa on sulfonia sisältävien alkylointikatalyyttiseosten elvytykseen liittyvät ongelmat ajateltu ratkaistavaksi poistamalla ainakin osa näiden seosten sisältämästä ASO:sta. ASO:n kerääntyminen sulfonia sisältäviin alkylointikatalyytteihin tapahtuu
10 käytettäessä alkylointimenetelmässä katalyyttiä jatkuvasti uudelleen. Mikäli reaktion sivutuotteena olevaa ASO:ta ei poisteta, kerääntyy sitä katalyyttiin jatkuvassa alkylointimenetelmässä kunnes sen konsentraatiot nousevat sellaisiksi, joita ei voida hyväksyä ja joilla voi olla negatiivisia
15 vaikutuksia katalyytin tehokkuuteen ja lopulta alkylointituotteen laatuun. On tavallisesti haluttua pitää ASO:n konsentraatio sulfonia sisältävässä alkylointikatalyytissä korkeintaan sellaisena, että se on noin 20 painoprosenttia katalyytistä, kun ASO:n painoprosenttimäärä on ilmoitettu
20 katalyyttiseoksen kokonaispainon perusteella, johon ei ole laskettu mukaan ASO-komponenttia. ASO:n konsentraatio sulfonia sisältävässä alkylointikatalyytissä on edullisesti alle noin 15 paino-% ja ASO:n konsentraatio on edullisimmin alle 10 paino-%. Pienen ASO-konsentraation säilyttämisestä sulfonia sisältävässä katalyyttiseoksessa voidaan saada joitakin
25 etuja menetelmälle, mutta arvellaan, että ASO-konsentraatiolla, joka ylittää noin 10 paino-% katalyytistä, on haitallinen vaikutus katalyytin tehokkuuteen.

30 Jotta sulfonia sisältävän alkylointikatalyyttiseoksen katalyyttinen aktiivisuus kyettäisiin säilyttämään, on katalyytille suoritettava käsittely, jolla on tarkoitus saada poistettua ainakin osa tämän katalyytin sisältämästä ASO:sta. Tätä varten tuodaan sulfonia sisältävä alkylointikatalyyttiseos
35 kosketukseen adsorboivan materiaalin kanssa, jotta ainakin osa sulfonia sisältävän alkylointikatalyyttiseoksen ASO-komponentista poistuisi. On huomattava, että on taval-

lisesti haluttua saada ainakin osa sulfolaania sisältävän
 alkylointiseoksen vetyhalogenidikomponentista poistettua,
 ennen kuin tulokseksi saatava sulfonia sisältävä seos, joka
 käsittää sulfonikomponentin, vetyhalogenidikomponentin ja
 5 ASO:n, tuodaan kosketukseen adsorboivan materiaalin kanssa,
 jolla näin menetellen poistetaan ainakin osa ASO-komponen-
 tista. Tämän johdosta sulfonia sisältävä seos voi olla
 sellainen sulfonia sisältävä alkylointikatalyyttiseos, josta
 on poistettu ainakin osa sen vetyhalogenidikomponentista.
 10 Vetyhalogenidikomponentin erottamiseksi sulfonia sisältävä-
 tä alkylointikatalyyttiseoksesta voidaan käyttää mitä tahan-
 sa sopivaa menetelmää, kuten esimerkiksi nopeaa erottamista,
 tislausta, uuttoa, kaasunpesua ja muita sopivia erotus-
 menetelmiä. Yksi edullinen menetelmä on käyttää kaasunpesu-
 15 keinoa, jolla sulfonia sisältävä alkylointikatalyyttiseos
 erotetaan ylimenovirraksi, joka käsittää suurimman osan
 sulfonia sisältävän alkylointikatalyytin vetyhalogenidikom-
 ponentista, ja pohjavirraksi, joka käsittää sulfonia sisäl-
 tävän seoksen, käyttämällä kaasunpesuaineena butaanihöyryä,
 20 joka on edullisesti isobutaania.

Sulfonia sisältävässä seoksessa olevan vetyhalogenidi-
 komponentin konsentraatio on tavallisesti alle noin
 10 paino-% seoksesta painoprosenttimäärän ollessa määritet-
 25 tynä käyttämällä vetyhalogenidin ja sulfonin kokonaispainos-
 ta laskettua vetyhalogenidin paino-osuutta, joka on kerrottu
 sadalla tuloksen ilmoittamiseksi prosentteina. Koska on
 hyvin vaikeaa poistaa seoksesta kaikkea sen sisältämää
 vetyhalogenidia, voi vetyhalogenidikonsentraation alaraja
 30 lähestyä noin 0,1 paino-%, mutta konsentraatio voi edulli-
 sesti olla alle 0,1 paino-%. Hiilivedyn konsentraatioalue
 seoksessa voi siten olla noin 0,1 paino-%:sta noin 10 pai-
 no-%:iin. Konsentraatio voi kuitenkin edullisesti olla noin
 0,1 - noin 7,5 paino-% ja edullisimmin se voi olla alueella
 35 0,1 - 5,0 paino-%.

Tässä keksinnössä käytettäväksi ajateltu adsorboiva materiaali voidaan olla astiassa, joka rajoittaa kosketukseen-tulovyöhykkeen, jossa sulfonia sisältävä seos voidaan tuoda kosketukseen adsorboivan materiaalin kanssa. Tämä keksintö ei kuitenkaan rajoitu vakioastioiden käyttöön kosketukseen-tulovyöhykkeen rajoittamiseen, vaan sulfonia sisältävän seoksen saattamiseksi kosketukseen adsorboivan materiaalin kanssa voidaan käyttää mitä tahansa tällä alalla tunnettua soveltuvaa keinoa.

Se adsorptiomateriaali, jota käytetään ASO:n poistamiseksi sulfonia sisältävästä seoksesta, voi olla mikä tahansa adsorboiva aine, joka voi joko soveltuvalla tavalla tai tehokkaasti poistaa ainakin osan tämän seoksen sisältämästä ASO-komponentista. Adsorptiomateriaali on edullisesti alumiinioksidi, hiili tai jokin näiden seos.

Hiileen perustuva adsorptiomateriaali voi olla mikä tahansa aktiivihiilimateriaali, joka soveltuu käytettäväksi tässä keksinnössä ajatellulla tavalla ja joka soveltuu siihen, että sillä voidaan selektiivisesti poistaa ainakin osa sulfonia sisältävässä seoksessa olevasta ASO-komponentista. Aktiivihiiliadsorbenttia voidaan luonnehtia suuren ominais-pinta-alansa perusteella, joka voi olla noin $300 \text{ m}^2/\text{g}$ - $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ määritettynä testausmenetelmällä American Society for Testing Materials (ASTM)

Tässä keksinnössä käytettäväksi ajateltu adsorboiva materiaali voidaan olla astiassa, joka rajoittaa kosketukseen-tulovyöhykkeen, jossa sulfonia sisältävä seos voidaan tuoda kosketukseen adsorboivan materiaalin kanssa. Tämä keksintö ei kuitenkaan rajoitu vakioastioiden käyttöön kosketukseen-tulovyöhykkeen rajoittamiseen, vaan sulfonia sisältävän seoksen saattamiseksi kosketukseen adsorboivan materiaalin kanssa voidaan käyttää mitä tahansa tällä alalla tunnettua soveltuvaa keinoa.

Se adsorptiomateriaali, jota käytetään ASO:n poistamiseksi sulfonia sisältävästä seoksesta, voi olla mikä tahansa adsorboiva aine, joka voi joko soveltuvalla tavalla tai tehokkaasti poistaa ainakin osan tämän seoksen sisältämästä ASO-komponentista. Adsorptiomateriaali on edullisesti alumiinioksidi, hiili tai jokin näiden seos.

Hiileen perustuva adsorptiomateriaali voi olla mikä tahansa aktiivihiihimateriaali, joka soveltuu käytettäväksi tässä keksinnössä ajatellulla tavalla ja joka soveltuu siihen, että sillä voidaan selektiivisesti poistaa ainakin osa sulfonia sisältävässä seoksessa olevasta ASO-komponentista. Aktiivihiihiadsorbenttia voidaan luonnehtia suuren ominais-pinta-alansa perusteella, joka voi olla noin $300 \text{ m}^2/\text{g}$ - $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ määritettynä testausmenetelmällä American Society for Testing Materials (ASTM) Standard Test Method D3663-84, jonka otsikko on "Standard Test Method for Surface Area of Catalysts". ASTM:n standarditesti D3663-84 on liitetty tähän keksintöön ja tästä on tehty osa siitä siihen oikeuttavien säädösten nojalla. Aktiivihiihiadsorbenttia voidaan myös lisäksi luonnehtia tämän huokosten läpimitalla, joka voi olla noin $10 \mu\text{m}$ - noin $50 \mu\text{m}$ määritettynä elohopean sisään-tunkeutumiseen perustuvalla huokosmäärittäysmenetelmällä, joka on kuvattu julkaisussa ASTM Standard test D4284-88, jonka otsikko on "Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry". ASTM:n standarditesti D4284-88 on liitetty tähän keksintöön

ja tästä on tehty osa siitä siihen oikeuttavien säädösten nojalla. On tavallisesti haluttua käyttää kaupallisesti saatavilla olevaa aktiivihiiltä. Yksi tällainen kaupallisesti saatavilla oleva aktiivihiili on esimerkiksi tuote, joka on tunnettu kauppanimellä Calgon Filtrasorb 400, jota valmistaa ja markkinoi yhtiö Calgon Carbon Corporation.

Alumiinioksidia adsorbenttimateriaali voi olla mitä tahansa alumiinioksidia, joka soveltuu käytettäväksi tässä keksinnössä ajatellulla tavalla siihen, että sillä voidaan poistaa ainakin osa sulfonia sisältävässä seoksessa olevasta ASO-komponentista tai siihen, että sitä voidaan käyttää neutra-loivana aineena siihen, että sillä voidaan poistaa ainakin osa sulfonia sisältävässä virrassa olevasta vetyhalogenidikomponentista. Tällaisiin alumiinioksidiin kuuluvat esimerkiksi useat eri kaupallisesti saatavilla olevat aktiivoidut alumiinioksidit ja kalsinoidut alumiinioksidit. Alumiinimateriaalin pinta-ala on tavallisesti alueella noin $150 \text{ m}^2/\text{g}$ - $500 \text{ m}^2/\text{g}$ määritettynä menetelmällä ASTM D3663-84. Alumiinioksidimateriaalin huokoskoko voi myös olla alueella noin $25 \mu\text{m}$ - noin $125 \mu\text{m}$ määritettynä menetelmällä ASTM D4284-88. On tavallisesti haluttua käyttää kaupallisesti saatavilla olevia alumiinioksidgeja. Yksi tällainen sopiva kaupallisesti saatavilla oleva alumiinioksidi on tuote, joka on tunnettu kauppanimestään HF-200, jota valmistaa ja markkinoi Alcoa-yhtiö. Edullisin alumiinioksidi tässä keksinnössä käytettäväksi on kalsinoitu alumiinioksidi, joka on kiderakenteeltaan gammatyyppistä ja joka on myös tunnettu gamma-alumiinioksidina, ja muut alumiinioksidit, kuten chi-alumiinioksidi, joiden pinta-alat ovat yli noin $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ne menetelmän olosuhteet, joissa sulfonia sisältävä seos tuodaan kosketukseen adsorbenttikoostumuksen kanssa, voivat olla mitä tahansa sellaisia olosuhteita, jotka soveltuvat tai jotka ovat tehokkaita siihen, että alkylointikatalyytti-seoksesta voidaan poistaa ainakin osa ASO-konsentraatiosta. Adsorboivan materiaalin poistotehokkuuden ei arvella olevan

suuressa määrin riippuvainen kosketuspaineesta, koska adsorptioilmiön arvellaan johtuvan nesteen ja kiinteän aineen välisestä vuorovaikutuksesta; menetelmän paineen tulee kuitenkin ylittää noin 51 kPa absoluuttista painetta ja se voi olla suurempi kuin noin 3 MPa absoluuttista painetta tai tätäkin suurempi. Melko tavallinen käyttöpaine on tavallisesti noin 0,101 MPa:sta noin 1,38 MPa:han manometri-
paineena ilmoitettuna.

Kosketukseen saattamisessa käytettävänä lämpötilana voidaan käyttää mitä tahansa soveltuvaa lämpötilaa, jolla sulfonia sisältävästä seoksesta saadaan poistettua tehokkaasti ainakin osa ASO:sta. Lämpötilan ylä- ja alarajat määräytyvät tavallisesti käsiteltävän seoksen fysikaalisten ominaisuuksien perusteella ja tämän seoksen sisältämän ASO:n fysikaalisten ominaisuuksien perusteella. Lämpötilan alarajaa tarkasteltaessa on puhtaan sulfolaanin sulamispiste noin 27,4 - 27,7 °C, mutta kun sulfolaani on veden ja vetyfluoridin kanssa esiintyvässä seoksessa, sulamispiste on merkittävästi alempi. Tämän johdosta kosketukseen saattamisessa käytettävän lämpötilan alaraja on noin -17,8 °C. Tarkasteltaessa lämpötilan ylärajaa, tämä raja määräytyy tekijöistä, kuten lämpötilasta, jossa ASO alkaa kiehua ja siitä lämpötilasta, jossa seoksen sulfonikomponentti alkaa hajota termisesti. Kosketukseen saattamisessa käytetty ylälämpötila lähestyy arvoa 204 °C. Edellä sanotun perusteella kosketukseen saattamiseen käytettävät lämpötilat ovat tavallisesti alueella noin -17,8 °C - noin 204 °C. Kosketukseen saattamisessa käytetty lämpötila on edullisesti alueella noin 10 °C - noin 177 °C ja edullisimmin tämä alue on 16 °C - 163 °C.

Tehtyjen määritysten perusteella on kyetty selvittämään, että menetelmässä ASO:n poistamiseksi sulfonia sisältävästä seoksesta vaikuttaa pienikin konsentraatio vetyhalogenidiyhdistettä, erityisesti vetyfluoridia, katalyytissa siten, että aktiivihiihiadsorbentin kyky poistaa ASO:ta selektiivi-

sesti seoksesta pienenee. Kuten kuvassa 2 esitetyt koe-
tulokset kuvaavat, voi sulfonia sisältävässä seoksessa oleva
ja aktiivihiilimateriaalin kanssa kosketukseen tuotu pieni
vetyfluoridikonsentraatio vaikuttaa siten, että se tekee
5 hiilen olennaisesti tehottomaksi ASO:n poistamiseen. Tämän
keksinnön yksi tärkeä ja mahdollisesti kriittinen kohde on
siten se, että ASO:n kontaminoiman sulfonia sisältävän
seoksen vetyhalogenidikonsentraatio on olennaisesti häviävän
10 pieni, tai yleisemmin ilmoitettuna se, että ASO:n konta-
minoima sulfonia sisältävä seos neutraloidaan ennen sen
tuomista kosketukseen hiilimateriaalin kanssa tai tämän
kanssa samanaikaisesti. Tähän voidaan käyttää mitä tahansa
keinoa, joka soveltuu siihen, että sillä voidaan poistaa
ainakin osa ASO:n kontaminoiman sulfonia sisältävän seoksen
15 tai koostumuksen vetyhalogenidista. Vaihtoehtoisesti voidaan
käyttää mitä tahansa neutraloivaa ainetta, joka soveltuu
siihen, että ainakin osa ASO:n kontaminoimassa sulfonia
sisältävässä seoksessa olevasta vetyhalogenidista voidaan
poistaa. Esimerkkeihin tällaisista sopivista neutraloivista
20 aineista voivat kuulua, mainittuihin kuitenkin rajoittumat-
ta, emäksiset hydroksidit, kuten alkali- tai maa-alkali-
metallien hydroksidit, esimerkiksi KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ja NaOH;
emäksiset oksidit, kuten sinkkioksidi ja tinaoksidi ja
amfoteeriset oksidit, kuten alumiinioksidi. Edullisiin
25 neutraloiviin aineisiin voivat kuulua erityyppiset alumiini-
oksidit ja hydroksidiyhdisteet. Edullisin neutraloiva mate-
riaali on gamma-alumiinioksidi.

Kuten tässä keksinnössä jo aiemmin on kuvattu, on haluttua,
30 että ASO:n kontaminoiman sulfonia sisältävän alkylointi-
katalyyttiseoksen vetyhalogenidikomponentin määrä minimoi-
daan ennen kuin tulokseksi saatava sulfonia sisältävä seos
tuodaan kosketukseen neutralointiaineen kanssa. Erityisesti
silloin, kun merkittävä osa sulfonia sisältävästä
35 alkylointikatalyyttiseoksesta käsittää vetyhalogenidin;
esimerkiksi silloin, kun vetyhalogenidin painosuhte sulfo-
laaniin on alueella noin 1 : 1 - 40 : 1, on edullista, että

suurin osa vetyhalogenidista poistetaan katalyyttiseoksesta sulfonia sisältävän seoksen tai talteenotetun katalyytti-seoksen aikaansaamiseksi. Tämä sulfonia sisältävä seos tai talteenotettu katalyyttiseos voi käsittää sulfonikomponentin, vetyhalogenidikomponentin ja ASO:n tai se voi koostua tai koostua olennaisesti näistä komponenteista. Vetyhalogenidikomponentin konsentraatio talteenotetussa katalyyttiseoksessa on alle noin 10 paino-% katalyyttiseoksesta painoprosenttimäärän ollessa määritettynä vetyhalogenidin ja sulfonin kokonaispainosta laskettuna vetyhalogenidin painosuhteena, joka on kerrottu sadalla prosenttimäärän ilmoittamiseksi. Koska on hyvin vaikeaa poistaa kaikkea vetyhalogenidia katalyyttiseoksesta, vetyhalogenidikonsentraation alaraja voi lähestyä arvoa noin 0,1 paino-%, mutta on edullista, että vetyhalogenidikonsentraation alaraja on alle 0,1 paino-%. Talteenotetussa katalyyttiseoksessa oleva vetyhalogenidikonsentraatio voi olla alueella noin 0,1 paino-% - noin 10 paino-%. Konsentraatioalue on edullisesti kuitenkin noin 0,1 - noin 7,5 paino-% ja edullisimmin se voi olla 0,1 - 5,0 paino-%.

Kuten neutralointiaineen tai neutralointimateriaalin käytön suhteen oli asianlaita, tuodaan talteenotettu katalyyttiseos, jonka vetyhalogenidikonsentraatio on tietyn suuruinen, kosketukseen neutralointimateriaalin kanssa, jotta tällä toimenpiteellä voidaan poistaa ainakin merkittävä osa talteenotetun katalyyttiseoksen vetyhalogenidikomponentista neutraloidun sulfonia sisältävän seoksen aikaansaamiseksi. Neutraloitu sulfonia sisältävä seos ei sisällä merkittävää määrää vetyhalogenidia; ja sen konsentraatio on tavallisesti alle noin 2,0 paino-%. Neutraloidun sulfonia sisältävän katalyyttiseoksen vetyhalogenidikonsentraatio on edullisesti alle noin 1,0 paino-% ja seoksessa on edullisimmin alle 0,1 paino-% vetyhalogenidia.

Talteenotetun katalyyttiseoksen tai sulfonia sisältävän seoksen neutralointi mahdollistaa neutraloidun sulfonia

sisältävän seoksen jatkokäsittelyn, jolla on tarkoitus poistaa ainakin osa neutralointivaiheessa poistumatta jääneestä ASO-komponentista. Merkittävä osa neutraloidun katalyytin ASO-komponentista poistetaan tuomalla se kosketukseen adsorptiomateriaalin kanssa, joka soveltuu siihen, että sillä saadaan pois merkittävä osa sen sisältämästä ASO-komponentista elvytetyn katalyyttiseoksen tai käsitellyn sulfonia sisältävän seoksen aikaansaamiseksi. Elvytetyn katalyyttiseoksen tai käsitellyn sulfonia sisältävän seoksen ASO-komponenttia on konsentraationa, joka on alle noin 2 paino-% sulfonikomponentin kokonaispainosta. Käsitellyssä sulfonia sisältävässä seoksessa olevan ASO:n painoprosenttimäärä voi olla edullisesti alle noin 1,0 paino-% ja ASO:ta on edullisesti määrä, joka on alle 0,1 paino-%. Elvytetty katalyyttiseos tai käsitelty sulfonia sisältävä seos voidaan käyttää uudelleen osana sulfonia sisältävää alkylointikatalyyttiseosta, joka käsittää sulfonin ja vetyhalogenidin tai joka koostuu tai koostuu olennaisesti näistä komponenteista.

Kuvassa 1 on kuvattu kaavamaisesti alkylointimenetelmä 10. Syötteenä käytettävä hiilivetyseos, joka käsittää olefiineja ja isoparafiineja, tuodaan putken 14 kautta nousuputkireaktoriin 12. Nousuputkireaktori 12 rajoittaa reaktiovyöhykkeen, jossa hiilivetyseos tuodaan kosketukseen sulfolaanin ja vetyfluoridin käsittävän katalyyttiseoksen kanssa tai sekoitetaan siihen, jotta saadaan muodostettua reaktiotuote ja reaktion sivutuote. Syötteenä olevan hiilivetyseoksen olefiinit käsittävät tavallisesti yksi tai useamman olefiinin, jossa on kolmesta viiteen hiiliatomia ja syötteenä olevan hiilivetyseoksen isoparafiinit sisältävät tavallisesti neljästä kuuteen hiiliatomia. Katalyyttiseos johdetaan putken 16 kautta nousuputkireaktoriin 12. Syötteenä olevien hiilivetyjen ja katalyyttiseoksen muodostama seos kulkeutuu nousuputkireaktorin 12 rajoittaman reaktiovyöhykkeen läpi, jossa tapahtuu reaktio, jossa syötteenä olevan hiilivetyseoksen olefiinit reagoivat syötteenä olevan hiilive-

tyseoksen isoparafiinien kanssa alkylaattireaktiotuotteen muodostamiseksi. Reaktiovyöhykkeessä muodostuu myös reaktion sivutuotetta ASO:ta. Nousuputkireaktorista 12 peräisin oleva reaktiosta tuleva neste kulkeutuu laskeutusastiaan 18, joka rajoittaa erottumisvyöhykkeen alkylaattireaktiotuotteen erottamiseksi katalyyttiseoksesta erotetun reaktiotuotteen 20 ja erotetun katalyyttiseoksen 22 muodostamiseksi. Erotettu katalyyttiseos 22 sisältää huomattavan määrän alkylointi-reaktion sivutuotetta ASO:ta. Erotettu reaktiotuote 20 johdetaan putken 21 kautta jatkokäsiteltäväksi. Erotettu katalyyttiseos 22 voidaan palauttaa putkien 24 ja 16 kautta nousuputkireaktoriin 12 käytettäväksi uudelleen alkylointikatalyyttiseoksena. Putken 24 sisään on sijoitettu katalyytin jäähdytin 26, joka rajoittaa lämmönsiirtovyöhykkeen, joka on tarkoitettu siirtämään erotetusta katalyyttiseoksesta 22 peräisin oleva lämpö lämmönsiirtonesteeseen, kuten veteen.

Ainakin osa erotetusta katalyyttiseoksesta 22, jota toisinaan kutsutaan nimityksellä sivuvirta (slip stream) tai jättövirta (drag stream), kulkee putken 28 kautta kaasunpesupylvääseen 30, joka rajoittaa erotusvyöhykkeen erotetun katalyyttiseoksen 22 sivuvirran erottamiseksi ylimenovirraksi, joka käsittää huomattavan osan sivuvirran sisältämästä vetyfluoridista, ja pohjavirraksi, joka käsittää huomattavan osan sivuvirran sulfolaanikomponentista. Pohjavirta sisältää myös huomattavan osan sivumateriaalivirran sisältämästä reaktion sivutuotteesta, ASO:sta. Isobutaanihöyryä johdetaan putken 32 kautta vetyfluoridin poistamiseksi sivuvirrasta. Ylimenovirta johdetaan putkea 34 myöten laskeutusastiaan 18, jossa vetyfluoridi yhdistetään erotettuun katalyyttiseokseen 22 käytettäväksi uudelleen ja kaasunpesuun käytettävä isobutaani yhdistetään erotettuun reaktiotuotteeseen 20.

Pohjavirta, joka on peräisin kaasunpesupylväästä 30, johdetaan putkea 36 myöten ensimmäiseen kosketukseensaattamisastiaan 38, joka sisältää adsorptiomateriaalia ja joka

rajoittaa erotusvyöhykkeen, joka on tarkoitettu poistamaan adsorption tai neutraloinnin avulla huomattava osa pohjavirrassa olevasta vetyfluoridista neutraloidun pohjavirran tuottamiseksi.

5

Neutraloitu pohjavirta kulkeutuu tämän jälkeen putken 40 kautta toiseen kosketukseensaattamisastiaan 42, joka sisältää adsorptiomateriaalia ja joka rajoittaa erotusvyöhykkeen, jolla on tarkoituksena poistaa huomattava osa neutraloidussa pohjavirrassa olevasta ASO:sta elvytetyn katalyytin eli sulfolaanivirran tuottamiseksi, jossa ei ole olennaisesti lainkaan ASO:ta eikä vetyfluoridia. Tämä sulfolaanivirta johdetaan putken 44 kautta laskeutusastiaan 18, jossa se sekoitetaan uudelleen erotettuun katalyyttiseokseen 22 käytettäväksi uudelleen alkylointikatalyyttiseoksen sulfolaanikomponenttina.

15

Seuraavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön etuja. Nämä esimerkit ovat ainoastaan kuvaavia eivätkä ne ole tarkoitettuja rajoittamaan tätä oheen liitettyjen patenttivaatimusten mukaista keksintöä.

20

Esimerkki I

25

ASO-sivutuote, joka oli saatu hiilivetyreaktiosta, jonka katalyyttinä oli käytetty sulfolaanin ja HF:n muodostamaa katalyyttiseosta, otettiin tutkittavaksi joidenkin sen fysikaalisten ominaisuuksien määrittämiseksi. Hiilivetyreaktiossa käytetty katalyyttiseos sisälsi HF:ää ja sulfolaania painosuhteessa, joka oli noin 1,5, ja lisättyihin hiilivetyihin kuuluivat isobutaani ja 2-buteeneista koostuva seos (60 % trans-isomeerejä ja 40 % cis-isomeerejä), ja isobutaanin ja 2-buteenien moolisuhde oli noin 11. Reaktiolämpötila oli noin 32 °C ja reaktiopaine manometripaineena ilmoitettuna oli noin 650 kPa. Taulukossa 1 on esitetty hiilivetyreaktiosta tulokseksi saadun ASO:n tiettyjä fysikaalisia ominaisuuksia, mukaan luettuna tislauus.

30

35

Taulukko I

Sulfolaani/HF-katalyyttiseoksen katalysoimasta hiilivetyreaktioseoksesta peräisin olevan ASO:n tislauksen ja ASO:n muut fysikaaliset ominaisuudet

5

Lämpötila °C	Tilavuus-% näytteestä	Jakeen bromiluku
21 - 93,3	19	51
93,3 - 98,9	8	45
98,9 - 107	18	56
107 - 121	15	58
>121	40	59

ASO:n bromiluku	32
API-tiheys (16°C)	37,1
Ominaispaino (16 °C)	0,8391

15

Esimerkki II

Tässä esimerkissä II on kuvattu yleisesti käytetty kokeellinen menetelmä sellaisten koetulosten saamiseksi, jotka liittyvät hiilen, alumiinioksidin ja näiden seosten adsorptio-ominaisuuksiin ja alumiinioksidin neutralisaatio-ominaisuuksiin.

20

25

30

35

Yleinen koemenetelmä, jolla tutkitaan hiili- tai alumiinioksidimateriaalien tai näiden molempien materiaalien käyttöä ASO:n talteenottamisessa sulfolaania sisältävästä sulfolaanin ja ASO:n seoksesta, sisälsi sen, että siinä käytettiin lasisylinteriä, jonka halkaisija oli noin 25,4 mm ja jonka pituus oli 300 mm - 600 mm. Sylinterin pohjalle asetettiin joko lasivillaa tai lasihelmiä aktiivisen materiaalin tukemiseksi ja aktiivisen materiaalin päälle asetettiin joko lasihelmiä tai lasivillaa saamaan aikaan sulfolaania sisältävän seoksen tasaisen jakautumisen aktiivisen materiaalin päälle. Vaihtoehtoisesti lasisylinteriä lämmi-

tettiin sulfolaania sisältävän seoksen virtauksen käynnistämiseksi sylinterissä olevan aktiivisesta materiaalista koostuvan kerroksen läpi. Sulfolaania sisältävän seoksen painosuhde sulfolaanin ja ASO:n välillä oli noin 9 : 1.

5 Tulokseksi saadun suodoksen väri osoitti, milloin aktiivisen materiaalin adsorptiokapasiteetti oli kulunut loppuun ja tätä seurattiin sen määrittämiseksi, milloin koe oli mennyt loppuun.

10 Esimerkki III

Tämä esimerkki III kuvaa havaittua odottamatonta yhteyttä sen adsorptiokapasiteetin, jolla aktiivihiili adsorboi ASO:ta sulfolaania sisältävästä sulfolaanin ja ASO:n seoksesta, ja sulfolaania sisältävässä seoksessa olevan vetyfluoridikonsentraation välillä, vetyfluoridikonsentraation funktiona.

15

Koemenetelmä, jota käytettiin taulukossa II esitettyjen koetulosten aikaansaamiseksi, on olennaisesti samanlainen kuin esimerkissä II kuvattu menetelmä. Sulfolaania sisältävään seokseen valmistettiin useita eri vetyfluoridikonsentraatioita, jonka jälkeen seos tuotiin kosketukseen aktiivihiilimateriaalin kanssa. Taulukossa II on esitetty saadut tulokset, jotka odottamatta osoittavat, että sulfolaania sisältävässä seoksessa olevalla happokonsentraatiolla on suuri vaikutus aktiivihiilen ASO-adsorptiokapasiteettiin.

20

25 Nämä koetulokset on myös esitetty graafisesti kuvassa 2.

Taulukko II

Aktiivihiiilen kyky adsorboida ASO:ta sulfolaania sisältäväs-
tä seoksesta, jossa sulfolaanin ja ASO:n välinen suhde on
9 : 1, HF-konsentraation funktiona.

5 HF-konsentraatio sulfo- Hiilen adsorptio-
laania sisältävässä kapasiteetti
seoksessa Hiilen pinnalla oleva
HF:n painoprosenttimäärä ASO:n painoprosenttimäärä

10	0,02	50
	0,10	19
	0,50	4
	1,00	ei mitään

15 Esimerkki IV

Tämä esimerkki osoittaa, että useat kaupallisesti saatavilla
olevat alumiinioksidit voivat soveltua käytettäväksi HF:n
poistamiseen sulfolaania sisältävästä sulfolaanin ja ASO:n
seoksesta joko adsorboimalla tai neutraloimalla. Tämä esi-
20 merkki osoittaa myös sen, että alumiinioksidi voi adsorboida
osan sulfolaania sisältävän seoksen ASO:sta sekä toimia
neutralointiaineena.

Koemenetelmä, jota käytettiin taulukossa III esitettyjen
25 koetulosten aikaansaamiseksi, on olennaisesti samanlainen
kuin esimerkissä II kuvattu menetelmä lukuunottamatta sitä,
että sylinteristä peräisin olevan nesteen pH:ta seurattiin
sen määrittämiseksi, milloin alumiinioksidin neutralointi-
kapasiteetti oli kulunut loppuun ja sitä, että sulfolaania
30 sisältävän seoksen HF-konsentraationa käytettiin 5 paino-
prosenttia. Taulukossa III esitetyt koetulokset osoittavat,
että useat erilaiset kaupallisesti saatavilla olevat
alumiinioksidit voivat soveltua käytettäväksi sulfolaania
sisältävän seoksen neutralointiin ja adsorboimaan jonkin
35 verran ASO:ta ennen kuin tällä tavoin neutraloitu seos
tuodaan kosketukseen aktiivihiihimateriaalin kanssa.

Taulukko III

Useiden erilaisten alumiinioksidien kyky neutraloida sulfolaanian sisältävää seosta, jossa sulfolaanin ja ASO:n välinen painosuhde on 9 : 1, ja poistaa tästä ASO:ta

		Neutralointi-	
	Alumiinioksidi-	kapasiteetti	ASO-adsorptio-
	tyyppi	(mekv* HF/g)	kapasiteetti
5	LaRoche-alumiinioksidi A202	1,8	50
10	Alcoa-alumiinioksidi HF-200	5,0	150
	Engelhard'in aktivoitu bauksiitti "Sure Cat"	1,3	35
15	LaRoche SAS- alumiinioksidi	4,1	120

* mekv tarkoittaa milliekvivalentteja

- 20 Vaikkakin tämä keksintö on kuvattu sen nykyisten edullisten sovellutusmuotojen muodossa, voi alan ammattimies muuttaa tai muunnella sitä kohtuullisessa määrin. Tällaisten muunnosten ja muunnelmien on tarkoitus sisältyä kuvatun keksinnön ja oheistettujen patenttivaatimusten suojapiiriin.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen käytetyn HF-alkylointikatalyytin elvyttämiseksi, joka käsittää mainitun katalyytin ja mainitun alkyloinnin aikana sivutuotteena muodostuneen happoon liukoisen öljyn (ASO) seoksen sisältämän sulfonin, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että mainittu ASO poistetaan tuomalla mainittu seos kosketukseen ASO:ta adsorboivan materiaalin kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu sulfoni on sulfolaani.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu ASO:ta adsorboiva materiaali on alumiinioksidi, hiili tai jokin näiden seoksista.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu seos lisäksi käsittää HF:n.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen kuin seos saatetaan kosketukseen mainitun ASO:ta adsorboivan materiaalin kanssa, poistetaan suurin osa HF:stä suorittamalla kaasunpesu höyrystyneellä kaasunpesunesteellä HF:ää sisältävän ylimenovirran ja sulfonia ja ASO:ta sisältävän pohjavirran aikaansaamiseksi.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasunpesuneste on isobutaani.

7. Patenttivaatimuksen 5 tai patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että HF poistetaan siten, että sen pitoisuudeksi jää alle noin 1 paino-% ja edullisesti alle 0,1 paino-%, jotka kummatkin on ilmoitettu sulfonin ja HF:n yhteismäärän perusteella.

8. Patenttivaatimuksen 5 tai patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pohjavirta käsitellään neutralointiaineella ennen kuin seos tuodaan kosketukseen, tai tämän kanssa samanaikaisesti, mainitun ASO:ta adsorboivan materiaalin kanssa HF-pitoisuuden pienentämiseksi alle noin 1 paino-% ja edullisesti alle noin 0,1 paino-% suuruiseksi sulfonin ja HF:n yhteismäärän perusteella ilmoitettuna.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu neutralointiaine on alumiinioksid.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neutraloitu seos tuodaan kosketukseen siten, että ASO:ta adsorboivana materiaalina on hiili.

11. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu kosketukseen saattaminen ASO:ta adsorboivan materiaalin kanssa suoritetaan siinä mitassa, että ASO-pitoisuus pienenee määrään, joka on alle noin 1 paino-% ja edullisesti alle 0,1 paino-%.

12. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu kosketukseen saattaminen ASO:ta adsorboivan materiaalin kanssa suoritetaan paineessa, joka on normaalipaineesta 1,4 MPa:n paineeseen, ja 10 - 177°C lämpötilassa.

13. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 5 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ASO:n poiston jälkeen saatu sulfoni palautetaan HF/sulfoni-alkylointimenetelmään.

14. Patenttivaatimuksen 5 tai patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ylimenovirran sisäl-

tämä HF erotetaan kaasunpesunesteestä ja palautetaan HF-alkylointimenetelmään.

24.06.03 00.00.01

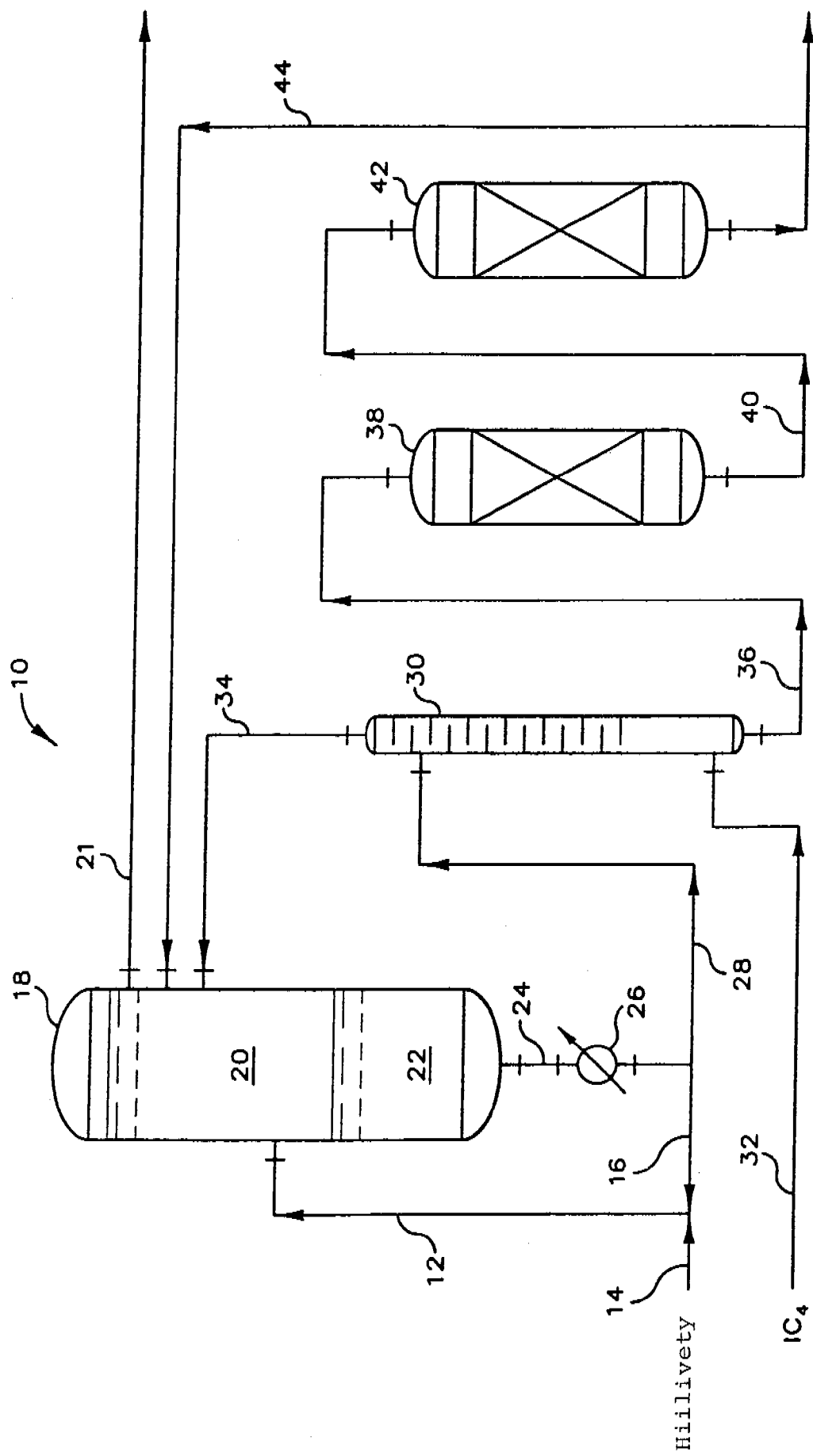


FIG. 1

ASO:n ABSORPTIO AKTIIVIHIILEEN HF-KONSENTRAATION FUNKTIONA

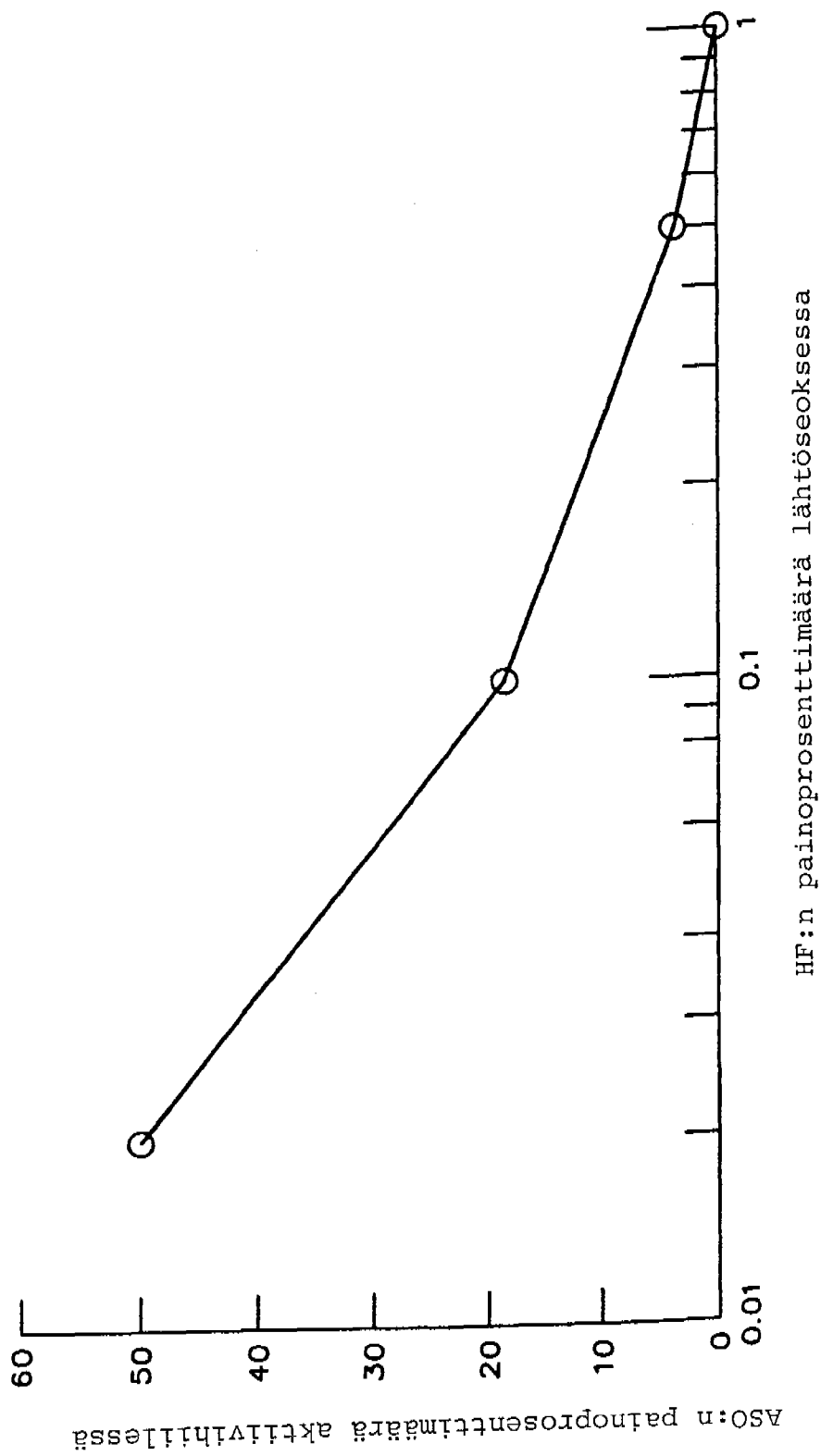


FIG. 2