HU000021391 1B

(19) Országkód:

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

213 911 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 03536
(22) A bejelentés napja: 1993. 12. 10.
(30) Elsőbbségi adatok:
990 335 1992. 12. 11. US

(51) Int. Cl.[6]

C 07 C 2/00
B 01 J 3/00
B 01 J 14/00
B 01 J 27/02
B 01 J 38/00

(40) A közzététel napja: 1994. 07. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1997. 11. 28.

(72) Feltalálók:

Anderson, Richard Lee, Bartlesville, Oklahoma (US)
Hensley, Harvey Dean, Bartlesville, Oklahoma (US)
Randolph, Bruce B., Bartlesville, Oklahoma (US)

(73) Szabadalmas:

Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Oklahoma (US)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Eljárás olefineket és izoparaffinokat, valamint oldott katalizátort tartalmazó szénhidrogénelegy reagáltatása után a katalizátor visszanyerésére és újrafelhasználására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárásban olefineket és izoparaffinokat tartalmazó szénhidrogénelegyet reagáltatnak katalizátor jelenlétében, mely katalizátor egy sorbakapcsolt reaktorból, ülepítőtartályból, hőcserélőből és visszakeringető vezetékből álló, a fluidum áram által átjárható körpályán áramlik, mely körpályán a katalizátor természetes cirkulációja kizárólag a belépő szénhidrogének energiájának hasznosításával és a körpálya mentén fellépő sűrűség különbség hatására jön létre. A találmány szerinti eljárás a következő lépésekből áll:

– a szénhidrogénelegyet katalizátort tartalmazó reaktorba vezetik, ahol a katalizátor hidrogén-fluorid, ami hígítószerként szulfolánt tartalmaz;
– az olefinek és izoparaffinok reakciójából képződő reaktorból kilépő alkilát termékelegyet, ami szénhidrogéneket és katalizátort is tartalmaz, a reaktorból az ülepítőtartályba vezetik, ahol a fázisokat szénhidrogén fázisra és katalizátor fázisra különítik;
– a katalizátor fázist a hőcserélőbe vezetik, ahol energiáját közvetett hőcsere révén eltávolítják, így hűtött katalizátort állítanak elő; és
– a hűtött katalizátort katalizátorként a reaktorban felhasználják .

HU 213 911 B

Jelen találmány olefineket és izoparaffinokat tartalmazó szénhidrogénelegy reagáltatására vonatkozik. A találmány szerinti eljárást egy alkilező rendszerben kivitelezzük, melyben az alkilező katalizátor cirkulációs áramlását valósítjuk meg. A találmány szerinti eljárással alkilezett terméket (alkilátot) állítunk elő szénhidrogén-elegy, valamint HF-t és hígítószerként szulfolánt tartalmazó katalizátorkészítmény érintkeztetésével.

Szénhidrogének katalitikus alkilezésére számos eljárás ismeretes. Így például a 882 644 sz. brit szabadalmi leírásban szénhidrogének katalitikus alkilezését ismertetik folyékony alkilező katalizátorok, így kénsav, foszforsav és elsősorban hidrogén-fluorid alkalmazásával. Az eljárásban a folyékony katalizátort az egymáshoz kapcsolt berendezéseken át áramoltatják.

A szénhidrogének katalitikus alkilezésével kapcsolatos legnagyobb nehézséget az alkilező katalizátor kezelése jelenti, azaz a katalizátor szállítása a reakciórendszer és a katalizátor regeneráló rendszer különböző részei között. Ez akkor különösen nagy probléma, ha savkatalizátorokat, például hidrogén-fluoridot alkalmazunk, mivel ezek az anyagok sok esetben nagymértékben korrózív hatásúak a szokásos szerkezeti anyagokkal szemben. Különleges felszerelésekre, például ötvözetből készült szelepekre és edényekre, különleges szivattyúkra és szivattyútömítésekre van szükség. Továbbá különleges biztonsági rendszabályoknak kell megfelelni akkor, ha a szénhidrogének alkilezése az említett savkatalizátorok alkalmazásával történik.

A hidrogén-fluoridnak, mint alkilező katalizátornak a kezelésével kapcsolatos problémák megoldására az egyik javasolt eljárás olyan megfelelő hígítószerek alkalmazása, melyek használata az alkilát végtermék tulajdonságaira nincs kedvezőtlen hatással. A WO 93/00316 számon közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentésben izoparaffin-olefin alkilezési eljárást és ebben alkalmazható javított alkilező katalizátort ismertetnek. A katalizátor hidrogén-fluoridból, halogénezett szulfonsavakból, mint például klór-, fluor-szulfonsavból vagy di-, trifluor-metánszulfonsavból és oldószerből, mint például acetil-halogenidből, benzoil-halogenidből vagy észterekből áll.

A hidrogén-fluorid hígítására alkalmas hígítószerek tartalmazhatnak szulfonvegyületeket, előnyösen szulfolánt. A szulfolánt és hidrogén-fluoridot tartalmazó katalizátorok alkalmasnak bizonyultak üstreaktorokban történő alkalmazásban, melyekben hosszú érintkezési idők alkalmazása lehetséges. Mindazonáltal a jelentős biztonságtechnikai kérdések miatt szükség lenne cirkuláltatásos vagy természetes cirkulációt alkalmazó alkilezési rendszerekre, ám jelen találmány szerinti eljárás felismerését megelőzően nem volt teljesen biztos, hogy a szulfolánt és hidrogén-fluoridot tartalmazó alkilező katalizátorok fizikai tulajdonságai mellett lehetséges lesz cirkulációs alkilezési rendszer használata. Bizonytalan volt, hogy az olefin szénhidrogének izoparaffin szénhidrogénekkel szulfolán és hidrogén-fluorid katalizátor jelenlétében megvalósított alkilezési reakciójának kinetikai jellemzői olyanok, amelyekkel lehetséges a cirkulációs áramú alkilezési rendszerek használata.

Célunk volt olyan eljárás kidolgozása, melyben a szénhidrogének reagáltatása alkilező katalizátor jelenlétében, cirkulációs alkilezési rendszerben kivitelezhető.

A találmány szerinti eljárásban olefineket és izoparaffinokat tartalmazó szénhidrogénelegyet reagáltatunk katalizátor jelenlétében, mely katalizátor egy sorbakapcsolt reaktorból, ülepítőtartályból, hőcserélőből és visszakeringető vezetékből álló, a fluidum áram által átjárható körpályán áramlik, mely körpályán a katalizátor természetes cirkulációja kizárólag a belépő szénhidrogének energiájának hasznosításával és a körpálya mentén fellépő sűrűségkülönbség hatására jön létre. A találmány szerinti eljárás a következő lépésekből áll:

– szénhidrogénelegyet katalizátort tartalmazó reaktorba vezetjük, ahol a katalizátor hidrogén-fluorid, ami hígítószerként szulfolánt tartalmaz;

– az olefinek és izoparaffinok reakciójából képződő reaktorból kilépő alkilát termékelegyet, ami szénhidrogéneket és katalizátort is tartalmaz, a reaktorból az ülepítőtartályba vezetjük, ahol a fázisokat szénhidrogén fázisra és katalizátor fázisra különítjük;

– a katalizátor fázist a hőcserélőbe vezetjük, ahol energiáját közvetett hőcsere révén eltávolítjuk, így hűtött katalizátort állítunk elő; és

– a hűtött katalizátort katalizátorként a reaktorban felhasználjuk.

A találmány oltalmi körébe tartozó megoldásokat és azok előnyös vonásait a következő részletes leírásban, illetőleg az igénypontokban adjuk meg. A találmány bemutatására szolgál továbbá a következő ábra:

Az 1. ábrán alkilezési reaktorból, ülepítőtartályból, hőcserélőből és visszakeringető vezetékből álló cirkulációs áramú alkilező reaktor rendszert mutatjuk be.

Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy szulfolánt és hidrogén-fluoridot tartalmazó katalizátorelegy alkalmazásakor szénhidrogének katalitikus alkilezési reakciójában egy természetes cirkulációjú folyadékáramlás jön létre a reakciózónából, ülepítőzónából, hőcserélő zónából és visszakeringető vezetékből álló rendszerben. Az ilyen cirkulációs rendszer működése nagymértékben függ olyan tényezőktől, mint például az alkalmazott alkilező katalizátor fizikai tulajdonságai, az alkilezési reakció kinetikája, és az alkilező rendszer geometriai kialakítása. Az alkilezési eljárásban alkalmazott alkilező katalizátor fizikai tulajdonságai nagymértékben befolyásolják az áramlási rendszer működését, mivel a keringés hajtóereje a szénhidrogén-betáplálás és a katalizátor között fennálló sűrűségkülönbség. Az elsődleges hajtóerőt a reakciózónába belépő szénhidrogén áram kinetikus energiája szolgáltatja, de előnyösen az anyagáramok sűrűségkülönbsége miatt áll elő. A szénhidrogénelegy áramban az átlagos vagy áramsűrűség kisebb, mint a cirkuláló áram sűrűsége, ezért egy statikus nyomáskülönbség jön létre, mely arányos a két anyagáramra ható teljes felhajtóerővel. Abból a célból, hogy a rendszer állandósult állapotba kerüljön, a keringő áramok nyomásesésének egyenlőnek kell lenni a kialakuló statikus nyomás és a belépő áram mozgása által létrehozott nyomás összegével. Ha egy lefelé irányuló keverékfázis áramlás lenne kívánatos,

arra is van lehetőség, hogy mozgó áramként nehezebb folyadékot használjunk.

A rendszer működését elsődlegesen a reakciózónában lejátszódó alkilezési reakció kinetikája határozza meg. Elvben a reakciósebesség, mellyel az alkilezési reakció a reakciózónában lejátszódik, meghatározza az adott reakciórendszer szerkezetét és geometriáját. Mivel a reakciósebesség jelentős hatással van a természetes cirkulációs rendszer működésére, a jelen találmány szerinti, itt ismertetésre kerülő eljárás felismerése előtt nem volt ismert, hogy a szulfolánt és hidrogén-fluoridot tartalmazó katalizátorokkal végrehajtott katalitikus szénhidrogén alkilezés természetes cirkulációs rendszerben is megvalósítható.

A szulfolánt és hidrogén-fluoridot tartalmazó katalizátor elegyek fizikai tulajdonságai, köztük katalitikus tulajdonságai valójában olyannyira különböznek a többi szokásos és ismert alkilező katalizátor tulajdonságaitól, hogy a katalitikus alkilezés területén járatos szakember sem gondolhatta, hogy ez a katalizátor elegy természetes cirkulációs rendszerben is alkalmazható.

Felismertük, hogy a szénhidrogének alkilezési reakciójában szulfolánt és hidrogén-fluoridot tartalmazó katalizátor elegy alkalmazása mellett is használni lehet a természetes cirkulációs rendszert akkor, ha az alkalmazott eljárási körülmények és a rendszer geometriai kialakítása olyan, hogy a felfelé áramló reakcióelegyben az alkilezési reakció a reaktor alkilező zónájában játszódik le. Úgy találtuk, hogy a szénhidrogén reaktánsok tartózkodási ideje a reakciózónában, az alkilező katalizátor jelenlétében, elegendő kell legyen ahhoz, hogy lényegében az olefin reaktáns teljes konverziója a reaktor reakciózónájában lejátszódhasson. A megkívánt kontaktidő meghatározhatja a cirkulációs rendszer, elsősorban a reaktor, geometriai kialakítását és méreteit.

A „kontaktidőt" úgy definiáljuk, mint azt az időtartamot, ameddig a szénhidrogén reaktánsok és a katalizátor bensőségesen érintkezve a reakciózónában tartózkodnak. Úgy találtuk, hogy a természetes cirkulációs rendszer ismertetésre kerülő geometriája mellett a kontaktidő általában meg kell haladja a körülbelül 5 másodpercet. A kontaktidő előnyösen legalább körülbelül 10 másodperc, legelőnyösebben a kontaktidő legalább 20 másodperc.

A megkívánt kontaktidő nagymértékben meghatározza a természetes cirkulációs rendszer geometriai kialakítását, és szükségszerűen a reakciózóna méreteit is. Utóbbinak biztosítania kell, hogy az alkilezésre kerülő szénhidrogének az alkilező katalizátorral a reakciózónában megfelelő ideig legyenek érintkezésben ahhoz, hogy az alkilezési reakció lejátszódhasson. Az alkilezési reakciózóna méreteinek továbbá olyannak kell lenni, hogy a katalizátort és a szénhidrogéneket tartalmazó rendszerben létrejöjjön a természetes cirkuláció. A természetes cirkulációs rendszer reakciózónájának szükséges méretezése a szakterületen járatos szakember előtt sem kézenfekvő, mivel az alkilezési katalizátor, nevezetesen a szulfolán és a hidrogén-fluorid tartalmú katalizátor fizikai tulajdonságai mások, mint az ismert katalizátor készítményeké.

A reakciózóna méreteit befolyásoló egyéb tényezők között megemlítjük a betáplált szénhidrogén és a katalizátor viszonylagos sűrűségét, a katalizátor viszkozitását és magát az alkilezési reakciót. Meghatároztuk, hogy ahhoz, hogy a katalizátor és a szénhidrogén reaktánsok természetes cirkulációja egy megközelítőleg kör keresztmetszetű anyagáramot biztosító reakciózónában létrejöjjön, a reakciózónának általában függőleges irányban elnyúlónak vagy nagy méretűnek kell lenni, ahol az alsó rész, a felső rész és a reakciózóna hossza a reakciózóna névleges átmérőjéhez viszonyítva nagyobb mint 5 : 1. A reakciózóna átmérőjén vagy névleges átmérőjén azt az arányt értjük, amelyet a reakciózónában áramló anyag áramlási irányra merőleges keresztmetszeti területének és a reakciózóna nedvesített kerületének hányadosa szorozva néggyel ad meg. A reakciózóna előnyös hossz/átmérő aránya nagyobb, mint 7,5 : 1, legelőnyösebben a hossz/átmérő arány nagyobb, mint 10 : 1.

Az alkilező katalizátort tartalmazó, emelkedő anyagáramú reaktor reakciózónájának alsó részén tápláljuk be a szénhidrogén elegyet. A betáplálást tetszés szerinti eszközzel meg lehet valósítani, melyre példaként megemlítjük a szűkített belépő nyílást vagy betápláló fúvókát, ahol a belépő nyílás nagysága viszonylag kicsi kell legyen a reakciózóna keresztmetszeti felületéhez képest. A betápláló fúvókák alkalmazása elősegíti, hogy a szénhidrogén betáplálásból apró cseppek képződjenek, és a reaktorban nagy legyen az érintkezési határfelület. Nagy reakciósebességhez nagy érintkezési határfelületre van szükség. A cseppfolyós szénhidrogének és a cseppfolyós katalizátor viszonylagos áramlási iránya ugyancsak fontos tényező. A szénhidrogén-betáplálás és a katalizátor áramlása azonos irányú kell legyen azon a ponton, ahol a katalizátor a cseppfolyós szénhidrogénnel először érintkezik. Ennek a módszernek az alkalmazása mellett nincs tartós katalizátor, szénhidrogén vagy katalizátor elegy felhalmozódás az érintkeztetési ponton, ami előfordulhatna abban az esetben, ha a katalizátort a szénhidrogén bevezetési pont fölött juttatnánk be a reaktorba, vagy ha a katalizátort derékszögben vezetnénk be a szénhidrogén áramba. Az alkalmazott megoldás további előnye, hogy a szénhidrogén árammal egy irányban áramló savkatalizátorban a nagy sebességgel bevezetett szénhidrogén áramból apró reaktáns folyadékcseppek keletkeznek, melyek kis mérete, miközben a katalizátor fázissal együtt felfelé áramlanak, megmarad, és ezáltal mindvégig nagy marad az érintkezési határfelület. A Bernoulli-elméletből következik továbbá, hogy a nagy sebesség alkalmazása sztatikus nyomáscsökkenést hoz létre, ezáltal az egyik fázis behatolása a másik fázisba javulhat. A nagy határfelület fenntartásával, és a nem keveredő reaktor térfogatok kiküszöbölésével a nem kívánatos mellékreakciók is minimális értékre szoríthatók vissza. A leszűkített áramlási keresztmetszetek vagy csövek előnyösen olyan átmérőjűek, hogy a felfelé áramló szénhidrogének és a felfelé áramló katalizátor között 5–10 m/s-os áramlási sebességkülönbség jöhessen létre. A csövek előnyös belső átmérője 6–18 mm.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott alkilező katalizátor hidrogén-fluorid komponensből és hígító-

szerként szulfolán komponensből áll, vagy ezeket tartalmazza. A hidrogén-fluoridot a katalizátor készítményben vízmentes formában alkalmazhatjuk, de általában az alkalmazott hidrogén-fluorid komponens kis mennyiségű vizet tartalmazhat. A hidrogén-fluorid és szulfolán elegyben a víz semmilyen körülmények között sem lehet több, mint a hidrogén-fluorid komponens teljes tömegének, melybe beleértjük a vizet is, 30 tömeg%-a, előnyösen a hidrogén-fluorid komponensben jelenlévő víz mennyisége kevesebb, mint 10 tömeg%. Legelőnyösebben a hidrogén-fluorid komponensben jelenlévő víz mennyisége kevesebb, mint 5 tömeg%. Amikor a találmány szerinti katalizátor készítmény hidrogén-fluorid komponenséről beszélünk, ezen egyszerre értjük a hidrogén-fluorid komponenst vízmentes elegyben, vagy egy elegyben, mely vizet is tartalmaz. A jelen leírásban tömeg%-ban megadott víztartalom a hidrogén-fluorid komponensben a víz tömegének és a víz és hidrogén-fluorid összegzett tömegének hányadosa, szorozva 100-zal, hogy a tömegarányból százalékot kapjunk.

A hidrogén-fluoriddal katalizált olefin alkilezési eljárásban járatos szakemberek általában tudják, hogy a legmagasabb minőségű alkilátot az említett olefin alkilezési folyamatból akkor lehet kapni, ha a katalizátor hidrogén-fluorid komponense, amennyire lehetséges, szennyező vegyületektől mentes. Általában ismert, hogy egy olefin alkilezési eljárás hidrogén-fluorid katalizátorában kis mennyiségű egyéb vegyület hátrányosan befolyásolja az alkilezési reakció kívánatos végtermékre vonatkozó szelektivitását, és kedvezőtlen hatással van a termék alkilát minőségére. A butilének izobutános alkilezésének kívánt végtermékei például a trimetil-pentánok (TMP). Szakember számára ismert továbbá, hogy a hidrogén-fluorid alkilező katalizátorban csekély mennyiségben jelenlévő komponensek kedvezőtlen hatással vannak a katalizátor olefin alkilezési reakcióban mutatott katalitikus aktivitására. A hidrogén-fluorid katalizátor szennyezőinek aktivitásra és szelektivitásra kifejtett hatásának ismeretében azok számára, akik a szakterületen járatosak, az lenne nyilvánvaló, hogy kisebb vagy nagyobb mennyiségű szulfolán hozzáadása a hidrogén-fluorid katalizátorhoz végzetes hatású a katalitikus hatékonyságra az alkilezési eljárásban, melynek célja jó minőségű alkilát előállítása lenne. Mindazonáltal felismertük, hogy csekély mennyiségű szulfolán jelenléte a hidrogén-fluorid mellett nincs negatív hatással a kapott elegynek, mint alkilező katalizátornak a hatékonyságára, továbbá felismertük, hogy ahelyett, hogy végzetes hatással lenne a katalitikus hatékonyságra, kis koncentrációban, mely kevesebb, mint 30 tömeg%, a szulfolán komponens hidrogén-fluoriddal együtt bizonyos esetekben fokozhatja a kapott készítmény katalitikus hatékonyságát egy alkilezési folyamatban. Ezért a szulfolán alkalmazása a katalizátor elegyben, 2,5–50 tömeg% közötti mennyiségben kívánatos. A katalizátor készítmény hatása akkor a legkedvezőbb, hogyha a katalizátorelegyben a szulfolán komponens koncentrációja 5–40 tömeg%, még előnyösebb, ha a szulfolán koncentráció 10–30 tömeg% közötti. A szulfolán komponens tömeg%-ban kifejezett koncentrációján a hidrogén-fluorid és szulfolán katalizátorelegyben a szulfolán tömegének és a szulfolán és hidrogén-fluorid összegzett tömegének arányát értjük, 100-zal megszorozva.

A jelen találmány szerinti alkilezési eljárásban monoolefin szénhidrogénekként használhatunk például propilént, butiléneket, pentiléneket, hexiléneket, heptiléneket és oktiléneket, mely olefineket izoparaffin szénhidrogénekkel alkilezünk, például izobutánnal, izopentánnal, izohexánnal, izoheptánnal vagy izooktánnal, nagy oktánszámú alkilált szénhidrogének előállítása céljából, melyek forráspontja a motorbenzin forráspont-tartományába esik, és motorbenzinnek alkalmas. Az előnyös izoparaffin reaktáns az izobután, az előnyös olefin reaktáns lehet például propilén, butilének, pentilének és ezek keverékei, mivel ezekkel érhető el, hogy az alkilált szénhidrogén termék jelentős hányada elágazó szénláncú, magas oktánszámú, értékes alifás szénhidrogén legyen, mely legalább 7 szénatomos, de kevesebb, mint 10 szénatomos.

Abból a célból, hogy az alkilezési reakció kívánatos, nagymértékben elágazó szénláncú, 7 vagy több szénatomos alifás szénhidrogének keletkezésére vonatkozó szelektivitását javítsuk, biztosítanunk kell az izoparaffin szénhidrogén jelentős sztöchiometriai feleslegét a reakciózónában. Az izoparaffin szénhidrogének és az olefin szénhidrogének mólaránya jelen találmány szerinti eljárásnál 2 : 1 és 25 : 1 között lehet. Az izoparaffin/olefin mólarány előnyösen 5 és 20 közötti, célszerűen 8 és 15 közötti. Hangsúlyozni kívánjuk, hogy a fentiekben említett izoparaffin/olefin mólarány tartományok azok, melyek az ipari gyakorlat számára is alkalmazható működési tartományok, ugyanakkor általánosságban megjegyezzük, hogy minél nagyobb az izoparaffin/olefin arány az alkilezési reakcióban, annál jobb a kapott alkilát minősége.

Az izoparaffin és az olefin szénhidrogén reaktánsokat, melyeket az ipari alkilezési folyamatokban általában alkalmaznak, a finomítási eljárás anyagáramaiból nyerik ki, ezért általában csekély mennyiségben szennyezést, például normál butánt, propánt, etánt tartalmazhatnak. Az ilyen szennyező anyagok nagy koncentrációban kedvezőtlenek, mivel a reaktánsokat hígítják a reakciózónában, ezáltal csökkentik a reaktor kedvező irányú reakcióra rendelkezésre álló kapacitását, továbbá akadályozzák az izoparaffin és az olefin reaktánsok jó érintkezését. Továbbá, egy folyamatos alkilezési eljárásban, ahol a fölös izoparaffin szénhidrogént az alkilezési termékelegyből elkülönítik, és visszacirkuláltatják ismételt érintkeztetésre további olefin szénhidrogénnel, a nem reaktív, normál paraffin szennyező anyagok fölhalmozódhatnak az alkilező rendszerben. Ennek következménye, hogy az átalakítandó és/vagy visszacirkulált áramokat, melyek jelentős mennyiségű normál paraffint tartalmaznak szennyeződésként, általában a szennyező anyagok eltávolítása céljából frakcionálják, és a szennyezők koncentrációját alacsony értéken tartják. Előnyösen az alkilezési folyamatban a szennyezők koncentrációja kisebb, mint körülbelül 5 térfogat%.

A jelen találmány szerinti eljárásban az alkilezési reakció hőmérséklete –18 °C és 66 °C között lehet. Az alacsonyabb hőmérsékletek az olefin izoparaffinos

alkilezési reakciójának kedveznek, szemben az olefin mellékreakcióival, például a polimerizációval. Ugyanakkor a teljes reakciósebesség a hőmérséklet csökkenésével csökken. A fenti hőmérséklet tartományban, előnyösen a –1 °C és 54 °C közötti hőmérsékleteken, az olefinek izoparaffinos alkilezési reakciójában a szelektivitás jó, és a reakciósebesség az ipari gyakorlat számára megfelelő. A legelőnyösebb alkilezési hőmérsékletek 10 °C és 38 °C között vannak.

A jelen találmány szerinti eljárásban a nyomás a reaktánsok cseppfolyós fázisban tartásához szükséges nyomástól 1,5 MPa nyomásig terjedhet. A szénhidrogén reaktánsok általában az alkilezési reakció hőmérsékletén gázhalmazállapotúak, ezért a reaktorban a túlnyomás előnyösen körülbelül 1,5 kPa és 6 kPa között van. Amennyiben valamennyi reaktáns cseppfolyós halmazállapotú, a nyomás növelése nincs lényeges hatással az alkilezési reakcióra.

1. ábra: Olefineket és izoparaffinokat tartalmazó szénhidrogénelegy katalitikus reagáltatására szolgáló berendezés.

Az 1. ábrán 10 természetes keringetési rendszert mutatjuk be, amely 12 felszállóáramú-reaktorból, 14 ülepítőtartályból, 16 hőcserélőből, 18 visszakeringető vezetékből áll, melyek egymással sorba kapcsolva működnek, és az alkilező katalizátor fluidumárama számára zárt áramlási körpályát határoznak meg. A 12 felszállóáramú-reaktor egy függőlegesen elnyúlt csőreaktor, melynek van egy alsó és egy felső része, és egy része, mely az alkilező katalizátort tartalmazó reakciózóna. A 12 felszállóáramú-reaktor hosszát és átmérőjét 20, illetve 22 számokkal jelöltük. A hossz és az átmérő aránya nagyobb, mint körülbelül 5 : 1.

A 14 ülepítőtartályba 24 belépő nyíláson át jut be az alkilát termékelegy, a reakciótermék pedig 26 termék kivezető nyíláson át távozik el. Egy 28 alsó kilépő nyílás szolgál az elkülönített katalizátor visszajuttatására a 12 felszállóáramú-reaktorba. A 14 ülepítőtartályban egy szeparációs zóna alakul ki, melyben a belépő alkilát termékelegy 30 szénhidrogénfázisra és 32 katalizátor fázisra válik szét. A 12 felszállóáramú-reaktor felső része 24 belépő nyíláshoz csatlakozik, melyen keresztül 14 ülepítőtartállyal áll kapcsolatban, míg 12 felszállóáramú-reaktor alsó vége a 18 visszakeringető vezetékhez csatlakozva teszi lehetővé a fluidum áramlást. A 18 visszakeringető vezeték 28 alsó kivezetéshez csatlakozik, és ezáltal lehetővé teszi a katalizátor természetes keringését egy zárt körpályán a 10 természetes cirkulációjú rendszerben. A 18 visszakeringető vezeték szerelvénye 16 hőcserélő vagy katalizátor hűtő, mely egy hűtőzónát hoz létre, ahol közvetett hőcserével, hőátadó folyadékként például hűtővizet használva hőt vonunk el a katalizátorból. A 34 vezeték szolgál a szénhidrogén elegy betáplálására a 12 felszállóáramú-reaktorba. 26 termék elvezető nyíláshoz 36 vezeték csatlakozik, melyen át a 14 ülepítőtartályból 30 szénhidrogénfázist további feldolgozásra elvezetjük.

A 10 természetes cirkulációs rendszer működésekor a cseppfolyós szénhidrogén-betáplálást, mely alkilezendő szénhidrogénből, például alacsony forráspontú olefinből, és alkilezőszerből, például alacsony forráspontú izoparaffinból áll, melyeket a megfelelő arányban előre összekevertünk, 34 vezetéken át juttatjuk a 12 felszállóáramú-reaktorba, melyben felfelé halad különféle nagy áramlási sebességekkel jellemezhető kis keresztmetszetű áramokként. A 12 felszállóáramú-reaktor kezdetben olyan mennyiségű alkilező katalizátort tartalmaz, melynek szintje lényegesen magasabban van a 12 felszállóáramú-reaktor reakciózónájának szintjénél. A reakciózónába belépő szénhidrogén betáplálás a 12 felszállóáramú-reaktorban felfelé áramló kicsiny cseppekre hullik szét. A reakciózónában jelenlévő katalizátor, továbbá a 18 vezetéken át betáplált további katalizátor a 12 felszállóáramú-reaktorban felfelé halad, egyirányban a 34 vezetéken át betáplált szénhidrogénnel. A sav és a szénhidrogén egyidejű felfelé mozgása (1) a szénhidrogén betáplálás kinetikai energiájából, és (2) a 12 felszállóáramú-reaktorban lévő katalizátor-szénhidrogén elegy és az ettől elkülönülő 32 katalizátor fázis sűrűség különbségéből ered. Amint a katalizátor és a szénhidrogén reaktánsok egymással érintkeznek, az olefin és az izoparaffin között lejátszódik a reakció, és nagyobb molekulatömegű, magasabb oktánszámú anyagok keletkeznek. Mivel az alkilezési reakció exoterm, a katalizátor és a reaktánsok hőmérséklete emelkedik, miközben a reakcióelegy a 12 felszállóáramú-reaktorban felfelé mozog. Bizonyos idő alatt, mely általában több, mint 5 s, az alkilezési reakció befejeződik, és a reaktorból kilépő elegy, mely szénhidrogén terméket (alkilátot), katalizátort és el nem reagált szénhidrogént tartalmaz, a 12 felszállóáramú-reaktorból kilépve a 24 belépőnyíláson át a 14 ülepítőtartályba kerül.

A reakcióelegy 14 ülepítőtartályba kerülését követően megtörténik az alkilát termékelegy szétválása katalizátor és szénhidrogén fázisra. A folyamat sebessége megfelel a termékelegy betáplálási sebességének. A 14 ülepítőtartályt folyadékkal feltöltött állapotban is működtethetjük, ha nyomását megnöveljük, de alacsonyabb nyomásokon, működhet egyidejűleg folyadék és gázfázist tartalmazva is, hogyha gondoskodunk a gáz felhalmozódás elkerüléséről. A 14 ülepítőtartályból a 36 vezetéken át vesszük el a felső, avagy 30 elkülönített szénhidrogén fázist, és továbbítjuk feldolgozásra, melynek része a frakcionálás (az ábrán nem mutatjuk), amennyiben szükséges. Az alsó fázist vagy az elkülönített 32 katalizátor fázist a 14 ülepítőtartályból a 18 vezetéken át lefelé vezetjük, és a 16 hőcserélőbe juttatjuk be. A hőcserélőn áthaladó katalizátor hőmérséklete lényegesen lecsökken, miközben az alkilezési reakció során felhalmozódott hőt elvonjuk.

A jelen találmány szerinti eljárás előnyös vonásait a következő példákon keresztül mutatjuk be.

1. példa

A példában azt mutatjuk be, hogy a felszállóáramú-reaktoros alkilező rendszer sikeresen használható olefinek alkilezésére, ha a katalizátor hidrogén-fluorid és szulfolán hígítószer elegye. A példában azt is bemutatjuk, hogy a természetes cirkulációjú reaktorrendszer si-

keres működése szempontjából fontosak a reaktor geometriai viszonyai, és az érintkezési idő (kontaktidő).

Egy laboratóriumi méretű felszállóáramú-reaktort alkalmaztunk a reaktorban lejátszódó olefin alkilezési reakció jellemzőinek meghatározására. A felszállóáramú-reaktor egy 60 cm hosszú, 2,5 cm átmérőjű monelből készült 40 azonosító számú cső volt, melyet hűtőköpennyel szereltünk fel, hogy a reaktor hőmérsékletét állandó 32,2 °C-os értéken tartsuk. A betápláló fúvókát a szénhidrogén betáplálás bevezetésére a felszállóáramú-reaktor alsó részén alakítottuk ki. A felszállóáramú-reaktor meghatározott mennyiségű szulfolánból és hidrogén-fluoridból álló cseppfolyós katalizátor elegyet tartalmazott. Abból a célból, hogy a szénhidrogén betáplálás érintkezési idejét a katalizátorral a felszállóáramú-reaktorban beállítsuk, az egyes kísérleteknél meghatározott mennyiségű katalizátort alkalmaztunk, miközben a betáplálás sebességét lényegében változatlan értéken tartottuk. A felszállóáramú-reaktorba a betáplálást folyamatosan, meghatározott időtartamig folytattuk, miközben a reakcióelegyet folyamatosan a felszállóáramú-reaktor tetejéről elvettük. Meghatározott időközönként a reakcióelegyből mintát vettünk, és azt gázkromatográfiás módszerrel analizáltuk. A kapott adatokat az I, II, III, IV, V, és VI. táblázatban mutatjuk be.

Az I. és II. táblázat adatokat tartalmaz olyan kísérleti alkilezési folyamatról, melynél 80 tömeg% HF-et és 20 tömeg% szulfolánt tartalmazó katalizátor elegyet használtunk, és két különböző érintkezési időt, melyet úgy állítottunk be, hogy 300, illetőleg 100 ml katalizátort alkalmaztunk. A III. és IV táblázat olyan kísérleti alkilezési folyamatról mutat be adatokat, melyben 60 tömeg% HF-et és 40 tömeg% szulfolánt tartalmazó katalizátor elegyet és két különböző kontaktidőt használtunk. A kontaktidőt úgy állítottuk be, hogy 300, illetőleg 100 ml katalizátort alkalmaztunk. Az V. és VI. táblázat olyan kísérleti alkilezési eljárásról ad meg jellemzőket, mely kísérletnél 50 tömeg% HF-et és 50 tömeg% szulfolánt tartalmazó katalizátor elegyet és két különböző érintkezési időt alkalmaztunk. Az érintkezési időket úgy állítottuk be, hogy 300, illetve 200 ml katalizátort alkalmaztunk. Az I-VI. táblázatokban bemutatott adatok mutatják, hogy a két tényező, amely hatással van az alkilát végtermék minőségére, a kontaktidő és a katalizátor összetétel. Adott kontaktidő mellett a katalizátor hatékonysága, és az alkilát minősége romlik, ha a hidrogén-fluorid komponens viszonylagos mennyisége a katalizátorelegyben 60 tömeg% alá csökken. Ezt az mutatja, hogy csökken az olefin konverzió, az alkilát oktánszáma, a trimetil-pentán : dimetil-hexán arány az alkilát végtermékben, és növekszik a nemkívánatos fluoridok és a 9 szénatomosnál nagyobb szénhidrogén komponensek mennyisége az alkilát végtermékben. Ugyanakkor az adatok azt is mutatják, hogy a katalizátor hatékonysága, és az alkilát minősége javul a kontaktidő növelésével. A természetes cirkulációjú alkilezési reaktor rendszerben a felszállóáramú-reaktor geometriai kialakítása hatással lesz a kontaktidőre, és ezáltal a geometriai kialakítás lényeges tényezője a rendszernek.

I. Táblázat

Alkilátok előállítása 32 °C-on, 300 ml 80/20 HF/szulfolán katalizátor alkalmazásával

Idő, óra	1	3	5	7	9	Összesen
Konverzió, %	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	**
Fluoridok	0,54	0,30	0,30	0,35	0,44	**
Könnyű szénhidrogének	15,21	14,94	14,89	15,23	17,42	<1
5 szénatomosnál hosszabb szénláncú alkilátok (C5+) tömeg% (izobután-mentes vonatkoztatási alapon)						
C5–7	22,21	13,42	12,37	11,94	12,26	8,70
C8	43,50	54,61	6,76	59,88	55,31	67,70
C9+	18,95	17,04	15,48	12,80	15,01	22,43
TMP	35,39	45,26	47,14	49,97	46,22	55,96
DMH	7,89	9,15	9,33	9,58	8,98	11,46
TMP/DMH	4,19	4,95	5,05	5,22	5,15	4,88
R+M/2	89,0	91,9	92,0	92,6	92,4	91,8

Könnyű szénhidrogének = az összes C2, C3 és C4 komponens az iC4 kivételével
Összesen = az iC4/illékony komponensek eltávolítása után maradó összes alkilát
Nyomás: 3,5 kPa túlnyomás
Betáplálás: 9,41/1 izobután/2-butének
Hőmérséklet: 32 °C (±0,5 °C)
Számított kontaktidő: 19,2 s
A felszálló szénhidrogén áram számított sebessége: 3 cm/s.

II. Táblázat
Alkilátok előállítása 32 °C-on, 100 ml 80/20 HF/szulfolán katalizátorral, ideális betáplálás mellett, álló ágyas reaktorral

Kísérleti idő, óra	1	3	5	7	9	Összesen
Konverzió, %	100,00	100,00	99,4	99,4	81,0	**
Fluoridok	3,79	2,03	3,60	5,98	30,9	**
Könnyű szénhidrogének	5,68	3,32	5,50	7,70	49,32	<1
5 szénatomosnál hosszabb szénláncú alkilátok (C5+) tömeg% (izobután-mentes vonatkoztatási alapon)						
C5–7	15,26	13,59	14,74	14,56	7,36	9,74
C8	56,18	62,74	60,20	53,40	24,47	65,30
C9+	22,54	18,30	18,99	23,41	17,26	23,15
TMP	46,04	51,65	49,27	43,56	19,38	53,35
DMH	9,95	10,91	10,77	9,95	4,99	11,77
TMP/DMH	4,63	4,73	4,57	4,36	3,88	4,53
R+M/2	91,1	91,7	91,2	90,4	85,9	91,4

Könnyű szénhidrogének = az összes C2, C3 és C4 komponens az iC4 kivételével
Összesen = az iC4/illékony komponensek eltávolítása után maradó összes alkilát
Nyomás: 3,5 kPa túlnyomás
Betáplálás: 9,23/1 izobután/2-butének
Hőmérséklet: 32 °C (±0,5 °C)
Számított kontaktidő: 6,4 s
A felszálló szénhidrogénáram számított sebessége: 3 cm/s.

III. Táblázat
Alkilátok előállítása 32 °C-on, 300 ml 60/40 HF/szulfolán katalizátorral, ideális betáplálás mellett, álló ágyas reaktorral

Kísérleti idő, óra	0,5	1	3	5	7	9	Összesen
Konverzió, %	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	**
Fluoridok	0,75	2,18	2,09	0,64	0,88	4,50	**
Könnyű szénhidrogének	13,11	16,19	15,47	13,94	13,31	21,23	<1
5 szénatomosnál hosszabb szénláncú alkilátok (C5+) tömeg% (izobután-mentes vonatkoztatási alapon)							
C5–7	13,21	22,66	12,49	12,64	12,82	14,30	13,14
C8	54,45	54,27	52,34	53,83	52,22	44,05	64,89
C9+	19,12	16,75	19,33	19,07	21,34	19,92	23,40
TMP	44,93	44,46	42,60	43,71	41,93	35,15	52,06
DMH	9,36	9,81	9,74	9,97	10,06	8,83	12,73
TMP/DMH	4,80	4,53	4,37	4,39	4,17	3,98	91,0
R+M/2	91,7	91,8	91,3	91,3	90,8	90,7	99,99

Könnyű szénhidrogének = az összes C2, C3 és C4 komponens az iC4 kivételével
Összesen = az iC4/illékony komponensek eltávolítása után maradó összes alkilát
Nyomás: 3,5 kPa túlnyomás
Betáplálás: 9,43/1 izobután/2-butének
Hőmérséklet: 32 °C (±0,5 °C)
Számított kontaktidő: 17,5 s
A felszálló szénhidrogénáram számított sebessége: 3,4 cm/s.

IV. Táblázat
Alkilátok előállítása 32 °C-on, 100 ml 60/40 HF/szulfolán katalizátorral, ideális betáplálás mellett, álló ágyas reaktorral

Kisérleti idő, óra	1	2	3	4	Összesen
Konverzió, %	99,9	98,3	98,2	91,4	**
Fluoridok	5,99	13,07	22,07	26,43	**
Könnyű szénhidrogének	7,74	15,86	26,67	33,46	
5 szénatomosnál hosszabb szénláncú alkilátok (C5+) tömeg% (izobután-mentes vonatkoztatási alapon)					
C5–7	6,59	8,12	10,39	10,30	nincs adat
C8	61,89	51,35	39,05	28,26	
C9+	23,56	24,23	23,40	28,65	
TMP	50,48	41,24	31,14	21,94	
DMH	11,22	9,94	7,67	6,20	
TMP/DMH	4,50	4,15	4,06	3,54	
R+M/2	90,7	89,2	87,9	86,0	

Könnyű szénhidrogének = az összes C2, C3 és C4 komponens az iC4 kivételével
Nyomás: 3,5 kpa túlnyomás
Betáplálás: 8,82/1 izobután/2-butének
Hőmérséklet: 32 °C (±0,5 °C)
Számított kontaktidő: 6,4 s
A felszálló szénhidrogénáram számított sebessége: 3 cm/s.

V. Táblázat
Alkilátok előállítása 32 °C-on, 300 ml 50/50 HF/szulfolán katalizátorral, ideális betáplálás mellett, álló ágyas reaktorral

Kisérleti idő, óra	1	3	5	7	9	Összesen
Konverzió, %	95,1	94,8	93,8	94,3	83,3	**
Fluoridok	3,31	1,68	4,54	4,82	14,24	0,0
Könnyű szénhidrogének	5,60	5,11	8,01	8,26	29,08	<0,1
5 szénatomosnál hosszabb szénláncú alkilátok (C5+) tömeg% (izobután-mentes vonatkoztatási alapon)						
C5–7	15,44	10,56	16,06	15,14	11,62	4,6
C8	52,42	53,58	49,13	44,05	29,40	49,35
C9+	26,27	30,50	26,34	31,72	28,97	44,68
TMP	40,94	41,92	37,75	33,59	22,11	38,29
DMH	11,44	11,68	11,20	10,30	7,16	3,51
TMP/DMH	3,58	3,59	3,37	3,26	3,09	3,51
R+M/2	89,7	89,6	89,6	88,9	88,3	87,9

Könnyű szénhidrogének = az összes C2, C3 és C4 komponens az iC4 kivételével
Összesen = az iC4/illékony komponensek eltávolítása után maradó összes alkilát
Nyomás: 3,5 kPa túlnyomás
Betáplálás: 10,8/1 izobután/2-butének
Hőmérséklet: 32 °C (±0,5 °C)
Számított kontaktidő: 16,9 s
A felszálló szénhidrogénáram számított sebessége: 3,5 cm/s.

VI. Táblázat

Alkilátok előállítása 32 °C-on, 200 ml 50/50 HF/szulfolán katalizátorral, ideális betáplálás mellett, álló ágyas reaktorral

Kísérleti idő, óra	2	3	4	5	6	Összesen
Konverzió, %	91,1	89,9	88,6	86,4	72,8	**
Fluoridok	10,04	10,16	24,05	50,61	62,46	**
Könnyű szénhidrogének	17,88	17,33	32,12	59,64	80,53	
5 szénatomosnál hosszabb szénláncú alkilátok (C5+) tömeg% (izobután-mentes vonatkoztatási alapon)						
C5–7	13,92	12,03	7,67	4,11	2,05	nincs adat
C8	34,03	34,78	27,09	16,19	8,53	
C9+	33,45	34,85	32,01	19,30	8,47	
TMP	25,55	26,26	20,53	12,18	6,39	
DMH	8,33	8,34	6,38	3,91	2,07	
TMP/DMH	3,07	3,15	3,22	3,12	3,09	
R+M/2	88,2	88,0	87,7	87,7	88,3	

Könnyű szénhidrogének = az összes C2, C3 és C4 komponens az iC4 kivételével
Nyomás: 3,5 kPa túlnyomás
Betáplálás: 10,8/1 izobután/2-butének
Hőmérséklet: 32 °C (±0,5 °C)
Számított kontaktidő: 11,3 s
A felszálló szénhidrogénáram számított sebessége: 3,5 cm/s.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás olefineket és izoparaffinokat tartalmazó szénhidrogénelegy reagáltatására katalizátor jelenlétében, mely katalizátor egy sorbakapcsolt reaktorból, ülepítőtartályból, hőcserélőből és visszakeringető vezetékből álló, a fluidum áram által átjárható körpályán áramlik, mely körpályán a katalizátor természetes cirkulációja kizárólag a belépő szénhidrogének energiájának hasznosításával és a körpálya mentén fellépő sűrűségkülönbség hatására jön létre, *azzal jellemezve*, hogy az eljárás a következő lépésekből áll:

– a szénhidrogénelegyet katalizátort tartalmazó reaktorba vezetjük, ahol a katalizátor hidrogén-fluorid, ami hígítószerként szulfolánt tartalmaz;

– az olefinek és izoparaffinok reakciójából képződő reaktorból kilépő alkilát termékelegyet, ami szénhidrogéneket és katalizátort is tartalmaz, a reaktorból az ülepítőtartályba vezetjük, ahol a fázisokat szénhidrogén fázisra és katalizátor fázisra különítjük;

– a katalizátor fázist a hőcserélőbe vezetjük, ahol energiáját közvetett hőcsere révén eltávolítjuk, így hűtött katalizátort állítunk elő; és

– a hűtött katalizátort katalizátorként a reaktorban ismét felhasználjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy reaktorként függőlegesen elnyúlt reakciózónájú reaktort – mely zónának alsó része, felső része és térfogata van – alkalmazunk,

– a szénhidrogénelegyet a katalizátort tartalmazó reakciózóna alsó részébe vezetjük olyan térsebességgel, mely mellett az elegy és a katalizátor kontaktideje legalább 10 s;

– a katalizátort és szénhidrogéneket is tartalmazó kilépő alkilát termékelegyet a reakciózóna felső részéből ülepítő zónába vezetjük, ahol a fázisokat szénhidrogén fázisra és katalizátor fázisra különítjük;

– a katalizátorfázist hűtjük, így hűtött katalizátort állítunk elő; és

– a hűtött katalizátort katalizátorként a reakciózónában felhasználjuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szénhidrogénelegyet egy felszálló-áramú-reaktor által meghatározott reakciózónában reagáltatjuk, mely reakciózónának alsó része és felső része van és a zónára jellemző tényleges hossz/átmérő arány nagyobb, mint 5 : 1;

– a szénhidrogénelegyet a katalizátort tartalmazó reakciózóna alsó részébe vezetjük be olyan sebességgel, hogy a reakciózónában a katalizátor és az elegy térfogataránya 1 és 9 közötti;

– a szénhidrogéneket és a katalizátort tartalmazó kilépő alkilát termékelegyet a reakciózóna felső részéből az ülepítőzónába vezetjük, ahol a fázisokat szénhidrogén fázisra és katalizátor fázisra különítjük;

– a katalizátor fázist lehűtjük, így hűtött katalizátort állítunk elő; és

– a hűtött katalizátort katalizátorként a reakciózónában felhasználjuk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy reaktorként függőlegesen elnyúlt reakciózónájú reaktort alkalmazunk, mely zónára jellemző tényleges hossz/átmérő arány nagyobb, mint 5 : 1.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátort és a szénhidrogénelegyet legalább 5 s kontaktidő mellett érintkeztetjük.

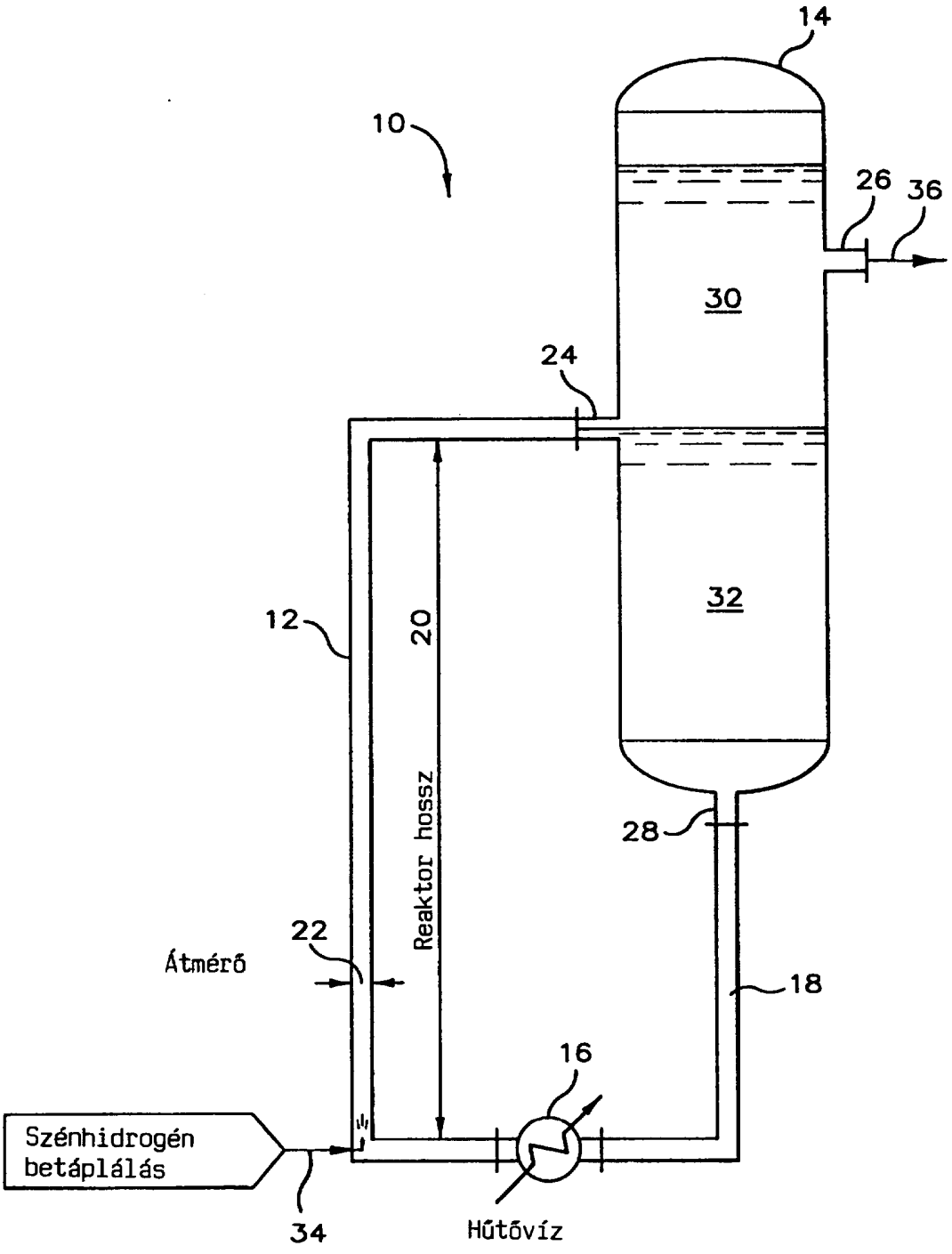
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy függőlegesen elnyúlt reakciózónájú reaktorként felszállóáramú-reaktort alkalmazunk, melynek tényleges hossz/átmérő aránya nagyobb, mint 5 : 1.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátort és a szénhidrogénelegyet legalább 10 s kontaktidő mellett érintkeztetjük.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként 2,5 tömeg% és 50 tömeg% közötti szulfolán-tartalmú katalizátort alkalmazunk.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellezve*, hogy a reakció során –18 °C és 60 °C közötti hőmérsékletet és atmoszférikus és 1,5 MPa közötti, de a cseppfolyós halmazállapot fenntartásához elegendő nyomást tartunk fenn.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan szénhidrogénelegyet alkalmazunk, melyben az izoparaffin/olefin mólarány 2 : 1 és 25 : 1 közötti.


14
10
26
36
30
24
32
12
20
Reaktor hossz
28
22
Átmérő
18
16
Szénhidrogén
betáplálás
34
Hűtővíz

1.ábra