

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 916085 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 916085

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 9/16
C07C 2/58
B01J 21/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 20.12.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 20.12.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 25.06.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

24.12.1990 US 632478

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Chemical Research & Licensing Company, 10100 Bay Area Boulevard, Pasadena, TX, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Crossland, Clifford Stuart, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Johnson, Alan, Canada, KANADA, (CA)

3 • Woods, John, Canada, KANADA, (CA)

4 • Pitt, Elliot George, Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Parafiinialkylointimenetelmä

Paraffinalkyleringsförfarande

Katalysaattorikoostumus ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksinnön tausta

Keksinnön ala

5 Tämä keksintö koskee katalysaattorikoostumusta parafiinien alkyloimista varten ja menetelmää katalysaattorin valmistamiseksi.

Tekniikan taso

10 Iso-oktaanit eli trimetyylipentaanit (TMP) ovat alkyloidun moottoribensiinin toivottavimpia komponentteja ja 2,2,4-trimetyylipentaani (iso-oktaani) on kauan ollut mittastandardina bensiinin nakuttamattomuusominaisuuksille. Yleisin menetelmä moottorin alkylaatti-iso-oktaanin valmistamiseksi kaupallisissa öljynjalostamoissa on isobutaanin alkylointi buteenien avulla voimakkaan happokatalysaattorin läsnä ollessa. Alkylointilaitoksissa nykyisin käytetyt kaksi happoa ovat väkevä rikkihappo ja väkevä fluorivetyhappo. Näissä tavallisissa menetelmissä sekoi-

15 tetaan reaktantit hapon kanssa kontaktorissa ja tuotteet erotetaan kaikista ei-reagoineista reaktanteista ja haposta. Aikaisempi tekniikka tällä alalla on hyvin tunnettu. Rikkihappo- ja fluorivetyhappomenetelmien käytöstä johtuvat haitat ovat aivan ilmeisiä. Tällöin tarvitaan suuret määrät happoja, jotka ovat erittäin syövyttäviä, vaarallisia käsitellä ja merkitsevät mahdollisesti riskiä ympäristölle.

20

Turvallisempien, erillisten osasten muodossa olevien kiinteitten katalysaattorien etsintä on ollut intensiivistä. Kiinteistä alkylointikatalysaattoreista on laajim-

30 min tutkittu zeoliitteja. Esimerkiksi Kirsch ja muut esittävät US-patenteissa 3 665 813 ja 3 706 814 tällaisten zeoliittien käyttämistä "jatkuviissa" alkylointimenetelmissä. EP-patentti 0 174 836 esittää sulfatoitua zirkoniumoksidia kiinteänä superhappona parafiinien isomeroimisek-

sija isoparafiinien alkyloimiseksi. US-patentit nrot 4 056 578 ja 4 180 695 esittävät perfluoripolymeerisulfo-
 nihappoa (PFPSA) alkyloimiskatalysaattoriksi. UK-patentti
 1 389 237 esittää antimonipentafluoridi/happo-yhdistelmää,
 5 hiilen kannattamana alkyloinnin katalysaattoriksi. Muita
 katalysaattorikoostumuksia, joiden on todettu olevan aluk-
 si aktiivisia alkyloinnille, ovat kannatettu HF-antimoni-
 pentafluoridi (US-patentti 3 852 371); Lewis-happo ja ryh-
 män VIII metalli sovitettuna väleihin grafiitissa (US-pa-
 tentti 3 976 714); sekä kationinvaihtohartsit kompleksoi-
 10 tuna BF_3 :n ja HF :n kanssa (US-patentti 3 879 489). US-pa-
 tentti 4 918 255 esittää menetelmän isoalkaanien alkyloi-
 miseksi olefiinien avulla käyttämällä Lewis-happoa, kuten
 booritrifluoridia, booritrikloridia, antimonipentafluori-
 15 dia tai alumiinitrikloridia kerrostettuna epäorgaaniselle
 oksidille, joita ovat laajahuokoinen zeoliitti, SiO_2 tai
 Al_2O_3 .

Kirsch'in ja muiden, edellä viitattu zeoliittejä
 käyttävä aikaisempi julkaisu esittää katalysaattorin käyt-
 20 töiksi noin 10 g alkylaattia yhtä grammaa kohti käytettyä
 katalysaattoria. Lisäksi eräs menetelmä zeoliittikataly-
 saattorien kestojen pidentämiseksi käyttämällä regeneroi-
 vaa menetelmää esitetään Chang-Lee Yang'in nimissä jul-
 kaistuissa US-patenteissa 3 851 004 ja 3 893 942, joiden
 25 menetelmien mukaan sisällytetään ryhmän VIII metallin hyd-
 raustuotetta katalysaattorikoostumukseen ja osittain deak-
 tivoitunut katalysaattori regeneroidaan jaksottain hyd-
 rauksen avulla. Samanlaista katalysaattoria käyttivät
 Zabransky ja muut simuloidussa, liikkuvan kerroksen käsit-
 30 tävässä reaktorissa, kuten US-patentissa 4 008 291 on esi-
 tetty.

Fenske ja muut esittävät US-patentissa nro
 3 917 738 sekä hapettavia että pelkistäviä regeneroimis-
 menetelmiä zeoliittikatalysaattoreille. Kuten tässä pa-
 35 tentissa on selostettu, katalysaattori adsorboi olefii-

neja. Katalysaattorin, isoalkaanin ja olefiinin seos virtaa yhtenäisenä adsorptiovyöhykkeen läpi ennen kuin reaktantit ja katalysaattori johdetaan reaktiovyöhykkeeseen. Olefiinin kontrolloidun adsorption arveltiin estävän polymeroitumisen ja parantavan katalysaattorin kestoikää, 5 vaikkakaan tätä etua ei oltu määritetty kvantitatiivisesti.

Esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän eräs etu on se, että katalysaattorin kesto aika pitenee pitemmäksi kuin se mikä tällä alalla on esitetty kiinteille 10 parafiinin alkyloimiskatalysaattoreille. Esillä olevan keksinnön eräänä piirteenä on se, että katalysaattorin ympäristöä kontrolloidaan kiertävän kerroksen käsittävissä reaktorissa. Esillä olevan keksinnön vielä eräänä piirteenä on se, että katalysaattorin kosketus olefiinia runsaasti sisältävien virtojen kanssa minimoituu ja kosketus 15 isoalkaanin kanssa maksimoituu. Esillä olevan keksinnön vielä eräänä etuna on se, että virtauksen takaisinpäin sekoittumista rajoitetaan. Esillä olevan keksinnön vielä 20 eräänä piirteenä on katalysaattori, jolla on sopiva alkyloimisaktiviteetti ja tässä menetelmässä käytettäväksi soveltuvat fluidisaatio-ominaisuudet. Nämä ja muut edut ja piirteet käyvät ilmi seuraavasta selostuksesta.

Yhteenveto keksinnöstä

25 Tämä keksintö kuvaa alkyloimismenetelmää korkeaoktaanisen bensiinin valmistamiseksi käyttämällä kiinteätä katalysaattoria kiinteitä aineita kierrättävässä reaktorissa, johon kuuluu reaktiovyöhyke, jossa tapahtuu tulppavirtaus ja kontaktiaika on lyhyt, kiinteiden aineiden erotusvyöhyke sekä katalysaattorin pesuvyöhyke. Isoalkaani/ 30 katalysaattoriliete sekoitetaan perusteellisesti olefiinirikkaan virran kanssa reaktiovyöhykkeen sisään tulokohdassa, jonka jälkeen seos siirretään nopeasti reaktorin läpi niin, että takaisinpäin sekoittuminen on minimaalista (sekundäärysten reaktioiden ja polymeerin muodostumisen mini- 35

moimiseksi). Reaktorin sisältöä syötetään erotusvyöhykkeeseen, jossa katalysaattori erotetaan pääosasta reaktorista poistuvaa nestettä. Katalysaattori ja siihen mahdollisesti liittynyt jäännösalkylaatti johdetaan sen jälkeen fluidisoituun pesuvyöhykkeeseen, jossa katalysaattori pestään isoalkaanilla jäännösalkylaatin poistamiseksi. Isoalkaani/katalysaattoriliete palautetaan sen jälkeen reaktoriin. Reaktio tapahtuu edullisesti ainakin osittain nestefaasisa. Sopivissa isoalkaaneissa on 4 - 7 hiiliatomia ja sopivia olefiineja ovat C_2 - C_5 -olefiinit, esim. etyleeni, propyleeni, buteenit ja penteenit sekä näiden seokset.

Menetelmää voidaan käyttää kaikkien sopivien kiinteiden katalysaattorien kanssa, joilla on sopivat alkylointiaktiviteetti ja fluidisaatio-ominaisuudet.

Katalysaattorin nopea poistaminen reaktiovyöhykkeestä virtaavassa nestevirrassa estää lisäksi lämpötilan liialliset poikkeamiset.

Vielä erään piirteensä mukaan esillä oleva keksintö koskee parafiinien alkylointiin soveltuvaa katalysaattoria. Lyhyesti selitettynä, katalysaattori on hapolla pesytty piidioksidia, jota on käsitelty antimonipentafluoridilla ja edullisesti aktivoitu alhaisessa lämpötilassa alkaanin tai isoalkaanin avulla.

Esillä olevan keksinnön vielä eräänä piirteenä on reaktori, jossa reaktio suoritetaan.

Lyhyt piirustusten selostus

Kuvio 1 on kaaviomainen esitys esillä olevan keksinnön mukaisesta reaktorin toteutusmuodosta, jossa lietteen virtaus tapahtuu ylöspäin.

Kuvio 2 on kaaviomainen esitys kuvion 1 mukaisesta vaihtoehtoisesesta reaktorin toteutusmuodosta.

Edullisen toteutusmuodon yksityiskohtainen kuvaus

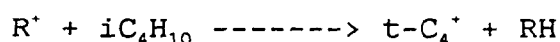
Esillä olevan keksinnön piiriä ei rajoita mikään erityinen oletettu mekanismi. Isoalkaaneja ovat isobutaani, isopentaani, isoheksaanit ja isoheptaanit. Olefiinia

ovat etyleeni, propyleeni, buteenit ja penteenit. Eri reaktanttien seoksia ei tarkastella ainoastaan vaihtelurajojen puitteissa, vaan myöskin tavallisia olosuhteita teknillisissä virtauksissa.

5 Kaaviomaisessa kuviossa 1 esitetään järjestelmän kolme toiminnallista elementtiä, nimittäin reaktiovyöhyke 36, erotusvyöhyke 32 ja pesuvyöhyke 34. Käytännössä nämä voivat olla yhden ainoan astian eri vyöhykkeitä sopivine putkituksineen, seuloineen ja niiden kaltaisine.

10 Nestevirtausta on merkitty katkoviivoilla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ja 16 ja kiinteään aineen (katalysaattori) virtausta on merkitty yhtäjaksoisilla viivoilla 20, 21, 22, 23, 24 ja 25. Keksinnön valaisemiseksi käytetään isobutaanin alkylointia buteenien
15 avulla.

Isobutaanipesun tarkoituksena on valmistaa katalysaattori alkylointireaktiota varten. Esillä olevassa keksinnössä voidaan tämä valmistava vaihe suorittaa katalysaattorin pesuvyöhykkeessä puhdistamalla katalysaattoria
20 isobutaanilla ennen katalysaattorin palauttamista reaktiovyöhykkeeseen. Tässä pesuvyöhykkeessä ajatellaan hydridin muutosreaktion tapahtuvan seuraavalla tavalla:



25 Tällöin katalysaattorin pesuvyöhyke toimii monissa tarkoituksissa, joita ovat:

(a) lisätään t-butyylkarbokationien ($t-C_4^+$) osuutta katalysaattorin aktiivisissa kohdissa

30 (b) ympäröidään aktiiviset kohdat isobutaanirikkaalla nesteellä osasten sisäisissä ja osasten välisissä ontelotiloissa. Tämän suorittamiseksi erotetaan reagoanut katalysaattori 23 reaktorista poistuvasta nesteestä 7 erotusvyöhykkeessä 32. Samalla kun katalysaattoria siirretään
35 virtana 24 pesuvyöhykkeeseen 34, sitä pestään vastavirtaan

pesuvyöhykkeestä tulevalla isobutaanirikkaalla nestevirralla 6. Pesuvyöhyke toimii tyypillisesti pyörrekerroksena katalysaattorin tehokkaan pesun aikaansaamiseksi. Pyörrekerrosta käytettäessä voi nesteen pintanopeus vaihdella

5 katalysaattorin pyörteilytyksen miniminopeudesta katalysaattorin vapaan putoamisen nopeuteen. Yleensä on edullista, että pesuvyöhyke toimii nopeudella, joka on suurempi kuin pyörteilytysnopeuden minimi ja pienempi kuin katalysaattorin vapaan putoamisen nopeus.

10 Katalysaattorin viipymisaika pesuvyöhykkeessä voi vaihdella noin viidestä sekunnista noin yhteen tuntiin, mutta se on edullisesti välillä 30 sekuntia - 5 minuuttia. On toivottavaa minimoida pesuaika vastaamaan pesuvyöhykkeen toiminnalle asetettuja tavoitteita.

15 Pesuvyöhyke voi toimia laajalla lämpötila-alueella, esimerkiksi välillä $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, edullisesti välillä $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pesuvyöhykkeessä vallitseva paine voi vaihdella laajalla alueella, esimerkiksi ilmakehän paineesta paineeseen 70 kg/cm^2 , mutta sen tulee aina olla

20 riittävä pesunesteenä käytetyn hiilivedyn pysyttämiseksi nesteenä.

Pesuneste on tyypillisesti yhdistelmä, jonka muodostavat fraktioinnista talteenotettu isobutaanirikas, takaisin kiertoon johdettu virta 12 ja täydennyksenä käytetty isobutaani (virta 8), jota tarvitaan tasapainottamaan isobutaanin kulutus reaktorissa ja kaikki prosessissa tapahtuvat häviöt.

25

Katalysaattoria voidaan lisätä pesuvyöhykkeeseen (virta 20) ja poistaa siitä (virta 25) sekä katalysaattorin, että katalyyttisen aktiviteetin kontrolloimiseksi. Pesty katalysaattori (virta 21) ynnä osa siihen liittyneestä pesunesteestä (virta 2) poistetaan lietteenä pesuvyöhykkeestä 34 ja siirretään reaktiovyöhykkeeseen 36, jossa liete joutuu kosketukseen vyöhykkeeseen syötetyn olefiinin (virta 3) kanssa ja reagoi sen kanssa. Reaktio-

30

35

vyöhykkeen sisääntulokohdassa voi isobutaanin suhde olefiiniin vaihdella välillä noin 2:1 - noin 1 000:1, edullisesti välillä 5 - 500:1. Toivottu suhde voidaan saavuttaa lisäämällä isobutaanirikasta virtaa vyöhykkeeseen syötetyn olefiinivirran 16 laimentamiseksi (joko virralla 13 tai virralla 14) ennen sekoittamista katalysaattorilietteen kanssa. Isobutaani-laimennusainetta olefiinivirtaa varten voidaan saada suoraan osasta virtaa 5 (virran 14 kautta) tai virtaa 9 (virran 13 kautta) tai näiden kahden virran jostakin seoksesta. Ulkopuolista laimennusaineen lähdeettä (virtaa 15) voidaan myös käyttää joko yksistään tai yhdessä edellä mainittujen virtojen kanssa.

Katalysaattoriliete (virrat 21/2) dispergoidaan yhdenmukaisesti syöttövirtaan 3, jolloin katalysaattorin lisäystä kontrolloidaan aktiivisten kohtien riittävän määrän aikaansaamiseksi reagoimaan koko olefiinimäärän kanssa ja maksimoimaan trimetyyliylikenttien tuotannon. Kiinteän katalysaattorin lisätty määrä on riippuvainen katalysaattorin luonteesta ja reaktorityypistä, mutta tyypillisesti katalysaattorin tilavuuden suhde reaktorissa olevaan kokonestemäärään on välillä 1:100 - 1:1 ja katalysaattorin tilavuusmäärä reaktorissa olevan olefiinin tilavuuteen on välillä 5:1 - 15:1. Reagoiva liete (virrat 2/4) siirretään nopeasti reaktiovyöhykkeen läpi erotusvyöhykkeeseen 32 niin, että takaisinpäin sekoittuminen on mahdollisimman vähäistä.

Tyypilliset viipymisajat reaktiovyöhykkeessä ovat noin yhdestä sekunnista noin viiteen minuuttiin tai edullisesti noin yhdestä sekunnista 30 sekuntiin. Reaktoria voidaan käyttää laajalla lämpötila-alueella, esimerkiksi välillä -50 °C - +100 °C, edullisesti välillä -40 °C - +50 °C, esimerkiksi ilmakehän paineesta paineeseen 70 kg/cm², mutta paineen tulee olla riittävä ainakin pääosan hiilivedystä pysyttämiseksi nestefaasissa. Keksinnön puitteissa otetaan huomioon lukuisia mahdollisia reaktorira-

kenteita, joita ovat reaktori, jossa tapahtuu virtaus ylöspäin, sekä reaktori, jossa tapahtuu virtaus alaspäin sekä reaktori, jossa tapahtuu virtaus vaakatasossa. Reagoivan lietteen siirtyminen reaktiovyöhykkeen läpi niin, 5 että takaisinpäin sekoittuminen on minimissään, voidaan saavuttaa valitsemalla sopivat virtausnopeudet tai käyttämällä mekaanisia laitteita, kuten ruuvisyötintä tai progressiivista ontelopumppua.

10 Erotusvyöhyke 32 voi perustua johonkin laitteeseen, joka nopeasti erottaa lietteen (virrat 23/7) nestevirraksi 5, joka on vapaa kiinteistä aineista, ja alaspäin laskeutuvaksi kiinteään aineen virraksi 24. Tällaisia laitteita ovat syklonit tai näiden kaltaiset. Katalysaattorille 15 suoritetaan välittömästi pesu isobutaanirikkaalla virralla 6 katalysaattorin palatessa pesuastiaan. Reaktorista poistuva nestevirta fraktioidaan astiassa 38, jolloin saadaan alkylaattituotteita, virta 10, sivuvirta 11, isobutaanirikas, astian yläpäästä poistuva virta 9. Erotusvyöhykeen lämpötila ja paine saattavat tyypillisesti olla 20 samat kuin reaktorin.

Menetelmää voidaan käyttää minkä tahansa sopivan kiinteään alkylointikatalysaattorin kanssa, jolla on sopivat alkylointiaktiviteetti ja fluidisaatio-ominaisuudet. Lukuisia katalysaattoreita ja niiden kannattimia testattiin ja todettiin käyttökelpoisiksi kyseiselle menetelmälle ja laitteelle. Eräs edullinen katalysaattori on hapolla 25 pesty piidioksidi, jota on käsitelty antimonipentafluoridilla.

30 Piidioksidi on edullisesti ainetta, jonka ominaispinta-ala on välillä noin $5 \text{ m}^2/\text{g}$ - noin $250 \text{ m}^2/\text{g}$; huokos-tilavuus välillä noin $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ - noin $4,0 \text{ cm}^3/\text{g}$; irto-
tiheys $144,17 - 1\,601,84 \text{ kg/m}^3$ ja hiukkasten koon jakautumisen välillä 35 - 240 mikronia, joka aine on pesty hapolla, pesty vedellä ja kuivattu ennen käsittelemistä antimonipentafluoridin kanssa. 35

Hapan pesuneste on edullisesti voimakas epäorgaaninen happo, kuten HCl , H_2SO_4 tai H_3PO_4 , mutta voidaan käyttää myös suhteellisen voimakkaita orgaanisia happoja. Pesu hapolla suoritetaan saattamalla kantaja-aine kosketukseen
 5 ylimäärin käytetyn hapon kanssa noin 5 minuutin - 16 tunnin ajan tai pitemmän ajan. Sen jälkeen kun happo on poistettu, pestään kiinteä katalysaattori vedellä jäännöshapon poistamiseksi oleellisesti ja kuivataan muutamasta minuutista useihin tunteihin välillä $80 - 150\text{ }^\circ\text{C}$, jonka jälkeen
 10 kuumennetaan välillä $160 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ useita tunteja. Kantajaainetta voidaan käsitellä inertisessä, pelkistävässä tai hapettavassa atmosfäärissä.

Antimonipentafluoridi, joka on nesteenä, liuoksena sopivassa liuottimessa, kuten SO_2 :ssa tai SO_2ClF :ssa, tai
 15 höyrynä, saatetaan kosketukseen hapolla pestyn piidioksidin kanssa. Piidioksidiin sisällytetyn antimonipentafluoridin määrä on välillä noin 5 - 80 paino-% kantajaaineen ja antimonipentafluoridin kokonaismäärästä.

Tämä katalysaattori aktivoidaan edullisesti siten,
 20 että sitä käsitellään alkaanin kanssa (termin tarkoitetaan sisäitävän tässä sekä normaalit alkaanit tai isoalkaanit), jossa on 3 - 7 hiiliatomia, välillä $-30\text{ }^\circ\text{C} - -160\text{ }^\circ\text{C}$ olevassa lämpötilassa riittävän pitkän ajan katalysaattorin aktiviteetin parantamiseksi paremmaksi kuin ei-käsitellyn
 25 katalysaattorin aktiviteetti.

Useita katalysaattoreita ja kantaja-aineita seulottiin ja todettiin olevan käyttökelpoisia kyseiseen prosessiin. Ja laitteeseen, kuitenkin on todettu, että piidioksidia oleva kantaja-aine, jota on käsitelty SbF_5 :n kanssa,
 30 tuottaa aktiivisen katalysaattorin, jolla on vaaditut fluidisaatio-ominaisuudet, ja joka antaa alkylaattia saman verran kuin nykyinen kaupallinen rikkihappokatalysaattori tai sitä enemmän.

Tyypillinen katalysaattorin valmistus

Seuraava on edullinen piidioksidia/SbF₅-katalysaattorin tyypillinen valmistus

Tyypillisen piidioksidin ominaisuuksia

5 United Catalyst Silica L3573

ominaispinta 185 m²/g

irtotiheys 261,1 kg/m³

3 pH 6,3

LOI (1 000 °C, 5 paino-%

10 Hapolla pestyn piidioksidin valmistus:

250 g piidioksidia lisättiin 1,5 litraan 1N HCl samalla ajoittain hämmentäen. Seoksen annettiin seistä 16 tuntia ennen hapon erottamista siitä suodattamalla. Piidioksidia pestiin deionisoidulla vedellä siksi kunnes pesuvedet olivat neutraaleja. Piidioksida kuumennettiin uunissa 90 °C:ssa 2 tuntia, sen jälkeen 120 °C:ssa 2 tuntia ja lopuksi 220°C :ssa 2 tuntia.

Sen jälkeen piidioksidi seulottiin ja ainetta, jonka osaskoko oli välillä 140 - 200 mesh'ia (106 - 75 μ), säilytettiin uunissa 220 °C:ssa.

20 Katalysaattorin valmistus esimerkkiä 1 varten

Näyte piidioksidia, jonka osaskoko oli 140 - 200 mesh'ia, otettiin uunista ja säilytettiin eksikkaattorissa jäähtymiseen asti. Tämän jälkeen siirrettiin 0,61 g piidioksidia 36 cm³:n vetoiseen Teflon-pulloon. Piidioksidia pidettiin kuivan typpi-atmosfäärin alaisena Glove Box-tyyppisessä käsittelylaatikossa samalla kun siihen lisättiin nestemäistä SbF₅ (0,86 g). Pullo korkitettiin ja sitä ravisteltiin 20 minuuttia. Saatua vapaasti valuvaa katalysaattoria käytettiin esimerkeissä 1 - 3.

Seuraavat kolme esimerkkiä valaisevat esillä olevan keksinnön etuja verrattuna kiinteän kerroksen käyttöön sekä käytettäessä kierrätystä tai ilman sitä.

Esimerkki 1 (vertailukohde - kiinteä kerros)

Kiinteätä piidioksidia (75-106 μ), jota oli käsitelty antimonipentafluoridilla (kuten edellä esitettiin katalyysaattorin valmistuksessa), sullottiin 6,35 mm:n putkimaiseen reaktoriin, joka oli jäähdytetty -80 °C:seen, jonka jälkeen lisättiin isobutaania. Lämpötila kohotettiin 10 °C:seen ja isobutaanin ja buteeni-2:n seosta lisättiin reaktoriin. Alussa vallitsevat käsittelyolosuhteet on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Alkylointi kiinteää kerrosta käyttäen

Käyttöolosuhteet alussa

	Katalyysaattori, paino, g	1,39
15	SbF ₅ /SiO ₂ -suhde, paino/paino	1,4
	i-butaanin virtaus ml/h	102
	Buteeni-2:n virtaus, ml/h	3,5
	Paine, kg/cm ²	10,5
	Lämpötila, °C	-10
20	iC ₄ /olefiini, painosuhde	30,2

Alkylointireaktiota valvottiin analysoimalla reaktorin poistovirrasta otettuja näytteitä 90 minuutin aikaväleillä käyttäen on-line-kapillaarikaasukromatografiaa, joka oli varustettu automaattiselle näytteesuihkutusventtiilillä. Tämän jälkeen reaktorista poistuva virta höyrytettiin osittain vastapainesäätimen poikki isobutaanirikkaan kaasuvirran ja alkylaattinesteen saamiseksi. Neste koottiin säiliöön ympäristön olosuhteissa. Säiliöstä laskettiin jaksottain nestettä ja neste punnittiin. Isobutaanirikkaan höyryn virtausta mitattiin jatkuvasti käyttäen märkätetausmittaria. On-line-analyysi määrittää kaikkien reaktorin poistovirrassa olevien pääkomponenttien konsentraation propaanista 2,2,5-trimetyyliheksaaniin samoin kuin jäljellä olevat C₉+-komponentit hiilinumeron mukaan. Yh-

teenveto analyysissä tuloksista yhdessä analyysistä lasket-
tujen tietojen kanssa esitetään taulukossa II. Näitä ovat
tutkimus- ja moottorioktaaniluvut (RON ja MON), alkylaatt-
tisaanto ilmoitettuna grammoina alkylaattia/g panostettua
olefiinia, ja isobutaanin painosuhte olefiiniin. Ajon ai-
kana kohotettiin reaktorin lämpötilaa katalysaattorin ak-
tivateetissa tapahtuneen heikkenemisen kompensoimiseksi.
Nämä muutokset yhdessä tunteina, esitetyn ajoajan kanssa
esitetään myös taulukossa II. Nämä tulokset osoittavat,
että tämä katalysaattori on aktiivinen alkyloinnille,
vaikkakin alkylaatin laatu on huono. Ennen katalysaattorin
deaktivoitumista kootun alkylaatin kokonaispaino oli
18,9 g, mikä vastaa 23,3 g alkylaattia/g SbF_5 .

Taulukko II
alkylointitulokset kiinteäkerroksisessa reaktiossa

Ajo nro 347

ajoaika, tunteja	1,5	2,5	4,0	5,5	7,0
reaktiolämpötila °C	-10	-10	-10	0	0

Analyysi reaktorin poistovirrasta, paino-%

C3	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
iC4	92,32	92,95	93,25	93,35	94,71
nC4	0,46	0,43	0,46	0,46	0,45
trans C4-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10
cis C4-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
C5+ -alkylaattia	7,14	6,55	6,21	6,12	4,65

Tuoteprofiili **paino-%**

TMP	26,7	35,1	42,4	43,3	44,9
Dmh	23,7	17,8	13,4	12,5	5,9
C5-C7	28,1	22,0	15,8	14,2	8,1
C9-C11	14,3	13,2	11,7	10,9	8,8
C12	4,3	7,4	9,7	10,9	17,2
C13+	2,9	4,5	7,0	8,2	15,2
RON	86,0	89,5	91,5	91,8	95,4
MON	85,6	88,5	90,3	90,6	93,3
Alkylaattia g/g	2,1	2,0	2,0	1,9	1,8

Esimerkki II (vertailukohde)

Tätä koetta varten muutettiin esimerkin 1 mukaista kiinteän kerroksen käsittävää reaktoria siten, että osa reaktorin poistokohdasta poistettua virtaa palautettiin reaktorin sisääntulokohtaan, niin että reaktori toimi kier-
 5 rätysreaktorina. Esimerkin 1 mukaisen alkylointikataly-
 saattorin lisäerä panostettiin putkimaiseen reaktoriin. Isobutaania, jonka lämpötila oli $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, panostettiin (jäähdytettyyn) reaktoriin, jonka jälkeen lämpötila koho-
 10 tettiin $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen. Alkylointikoe suoritettiin siten, että olosuhteet alussa olivat sellaiset kuin taulukossa III on esitetty.

Taulukko III**15 Alkylointi kierrätysreaktorissa****Toimintaolosuhteet alussa**

	Katalysaattori, paino, g	1,37
	Suhde $\text{SbF}_5/\text{SiO}_2$, paino/paino	1,63
	i-butaanin virtaus, ml/h	200
20	buteeni-2:n virtaus, ml/h	5
	Palautusvirtaus, ml/min	20
	Paine, kg/cm^2	8,75
	lämpötila, $^{\circ}\text{C}$	-10
	$i\text{C}_4/\text{olefiini}$, painosuhde	36,7

25

Koetta valvottiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 ja tämän kokeen tulokset on koottu taulukkoon IV.

Taulukko IV

Alkylointitulokset kierrätysreaktorissa

5

Ajo nro: 309

Ajoaika, tuntia	2	5	8	11	14	17
reaktiolämpötila °C	-10	-10	-10	0	0	0

10

Analyysi reaktorin poistovirrasta, paino-%

C3	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
iC4	93,82	94,11	94,29	94,37	94,59	96,85
nC4	0,38	0,33	0,33	0,33	0,31	0,31
trans C4-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37
cis C4-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26

C5+ Alkylaattia

15

Tuoteprofiili paino-%

TMP	43,7	57,5	62,5	63,8	68,6	50,9
DMH	21,3	11,2	6,5	5,7	4,9	3,7
C5-C7	21,9	14,9	10,4	10,5	10,9	9,3
C9-C11	9,0	7,9	7,1	6,8	5,8	12,1
C12	3,9	8,0	12,3	11,8	9,1	21,1
C13+	0,2	0,6	1,3	1,5	0,7	2,9

20

RON	89,0	93,9	96,4	96,7	97,4	96,6
MON	88,4	92,5	94,4	94,5	95,0	93,9
Alkylaattia g/g	2,1	2,1	2,0	2,0	2,0	1,9

25

30

Kuten tuoteprofiilista voidaan nähdä, tapahtuu suurenemista TMP:n konsentraatiossa ajon aikana, mutta tapahtuu myös suhteellisesti suurempi suureneminen C₁₂+-materiaalin konsentraatiossa. Tämän kompensoimiseksi kohotettiin reaktorin lämpötilaa 11 tuntia kestäneen ajon jälkeen. Tämä aiheutti tilapäisen pienenemisen C₁₂+-materiaalin konsentraatiossa, mutta lopuksi tämä raskaan alkylaatin konsentraatio alkoi suureta ja katalysaattori deaktivoitui.

Alkylaatin määrä, joka koottiin tästä kierrätysajosta kiinteätä kerrosta käytettäessä, oli 78,5 g, mikä vastaa arvoa 92,4 g/g SbF_5 . Verrattaessa esimerkistä 2 saatuja tuloksia esimerkin 1 tuloksiin, ilmenee huomattava paraneminen kierrätystä käytettäessä.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki suoritettiin käyttämällä esillä olevan keksinnön mukaista reaktoria, jossa käytettiin kierto-
kulussa pidettyä kerrosta. Kuvio 2 esittää olennaiset seikat tästä reaktoriyksiköstä, jossa virtaus tapahtuu ylöspäin. Tässä yksikössä kierrätetään osa reaktorista poistuvasta virrasta riittävän virtauksen aikaansaamiseksi kuljettamaan katalysaattoria reaktorin läpi. Aluksi yksikkö täytettiin isobutaanilla, sen jälkeen lisättiin katalysaattoria, joka oli sellaista kuin esimerkissä 1 on esitetty isobutaanilla käsittelyn jälkeen $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa, erotusvyöhykkeen 32 kautta pesu-
vyöhykkeeseen 34. Katalysaattori-kerros fluidisoitiin jäähdytetyllä, isobutaania olevalla pesunesteellä (virta 1), jonka jälkeen jäähdytettyä kierrätysvirtaa (virta 14) säädettiin siten, että se kuljetti katalysaattoria reaktorin läpi erotusvyöhykkeeseen aikaansaaden siten katalysaattorin sopivan kierrätyksen (virrat 21, 22, 23 ja 24) ennen kuin syötettyä buteeni-2, virtaa 3, johdettiin yksikköön kierrätysvirran 14 kautta.

Taulukko V esittää toimintaolosuhteet alussa, kun taas taulukko VI esittää alkylointikokeen kulun.

Taulukko V

Alkylointi kierrätettyä kerrosta käyttäen

Toimintaolosuhteet alussa

Katalysaattori, paino,	91,54
Suhde $\text{SbF}_5/\text{SiO}_2$, paino/paino	1,52
i-butaani-pesunesteen virtaus, ml/h	105
Buteeni-2:n virtaus, ml/h	3,3
Palautus virtaus, ml/min	21,5

	Paine, kg/cm ²	10,5
	Reaktorin sisääntulolämpötila, °C	-15
	Erotuslaitteen poistolämpötila °C	4,8
	Painosuhte iC ₄ /olefiini	29,2
5	Nesteen viipymisaika reaktorissa, sek.	≈2,4
	Katalysaattorin viipymisaika reaktorissa, sek.	≈3,2
	Katalysaattorin viipymisaika pesuvyöhykkeessä sek.	40

- 10 Vertaamalla näitä tuloksia (taulukko VI) niiden tulosten kanssa, jotka on saatu esimerkistä 2 (taulukko IV), voidaan nähdä, että alkylaatin laatu alussa on paljon parantunut. Tällöin on paljon suurempi osuus TMP:tä ja paljon vähemmän C₁₂-+-materiaalia, krakkautuneita tuotteita (C₅-C₇ ja C₉-C₁₁) ja isomerisoituneita tuotteita (DMH).
- 15 Tämä parannus johtuu kiertokulussa olevan kerroksen toiminnan luonteesta, jossa toiminnassa katalysaattoria uudistetaan jatkuvasti pesemällä isobutaanilla, jonka jälkeen isobutaanirikas katalysaattori siirretään nopeasti olefiinireaktiovyöhykkeen läpi TMP:n valmistuksen tekemiseksi mahdolliseksi, mutta muiden alkylaattien muodostumisen rajoittamiseksi. Alkylointireaktion edistyessä (taulukko VI) tapahtuu vain vähäistä muutosta alkylaatin laadussa ajon aikana, C₁₂-+-konsentraation pysyessä suhteellisen vakiona toiminnan ensimmäisten 140 tunnin aikana.
- 20

Taulukko VI

Alkylointitulokset kerrosta kierrätettäessä

5

Ajo nro: 2050-S

Ajoaika, tuntia	7	20	26	44	72	96	108	140	164	188	208
Reaktori	-20	-15,0			-14,7	-15,0	-14,7	-14,9	-7,0	6,4	
Reaktori		4,8			5,0	4,3	5,2	6,6	8,0	14,0	

10

Analyysi reaktorin poistovirrasta, paino-%

C3	0,15	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
IC4	95,03	93,46	93,29	93,53	93,25	93,52	93,39	93,34	93,62	93,74	92,99
nC4	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
trans C4-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65
cis C4-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38

15

C5+ alkylaattia

Tuote profiili paino-%

IMP	73,9	76,7	79,3	78,5	79,8	79,3	80,6	79,4	77,0	78,6	73,4	46,1
DMH	17,4	14,5	11,0	12,5	10,4	12,1	9,9	10,3	9,0	5,7	6,3	7,8
C5-C7	5,2	5,6	5,3	5,6	5,4	5,4	5,4	5,8	6,5	5,2	6,7	10,5
C9-C11	1,5	1,3	1,7	1,3	1,9	1,4	1,6	1,9	2,6	2,8	4,0	9,5
C12	1,9	1,9	2,6	2,1	2,5	1,7	2,4	2,6	4,8	7,6	9,4	21,3
C13+	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	4,8
RON	94,1	95,1	96,5	95,9	96,8	96,2	97,0	96,7	96,9	98,3	97,6	94,2
MON	93,1	93,9	94,9	94,5	95,1	94,7	95,4	95,1	95,2	96,1	95,3	92,0

20

Alkylaattia g/g 2,1

25

Yhteenveto tuotteen laadusta - kyseessä kierto-
kulussa oleva kerros

30

	Keskimäärin	Vaihtelyalue
Laskettu RON-arvo	96,3	94,1 - 98,3
Laskettu MON-arvo	94,7	93,1 - 96,1

Tämä koe keskeytettiin toiminnan 208 tunnin kulut-
tua katalysaattorin d aktivoitumisen vuoksi. 506,3 g nes-

temäistä alkylaattia koottiin, mikä määrä vastaa 544,4 g alkylaattia/g SbF_5 .

Tätä ajoa varten mitattiin syötetyn buteeni-2:n lisäysmäärä tarkasti käyttäen kalibroitua byrettiä ja tätä mittaa käytettiin laskettaessa alkylaatin kokonaistuotantoa, joka oli 810 g tai 871 g alkylaattia/g SbF_5 (3,5 barrelia/pauna). Tuotetun ja kootun alkylaatin välisen eron aiheutti C_5 -materiaalin häviö höyrystyneessä isobutaanirikkaassa kaasuvirrassa.

Tällöin voidaan nähdä, että reaktori, jossa kerros on kiertokulussa, antaa paljon pitemmän katalysaattorin iän kuin joko kiinteä kerros (esimerkki 1) tai kierrätysreaktori (esimerkki 2). Lisäksi taulukot II, IV ja VI osoittavat, että kiertokulussa olevan kerroksen käsittävistä reaktorista saadun alkylaatin laatu on paljon parempi kuin joko kiinteän kerroksen käsittävästä reaktorista tai kierrätysreaktorista saadun alkylaatin laatu.

Esimerkki 4

Toiminta, jossa virtaus tapahtuu alaspäin

Keksinnön eräässä toteutusmuodossa reaktio suoritetaan nestefaasissa virtauksen tapahtuessa alaspäin reaktorin läpi taaksepäin tapahtuvan sekoittumisen rajoittamiseksi. Kiinteiden osasten muodostama katalysaattori lietetään isobutaanin syöttövirtaan pesuvyöhykkeessä ja saatu liete pumpataan ylöspäin nousuputken läpi. Liete syötetään sen jälkeen lähellä sen reaktorin yläpäättä, jossa virtaus tapahtuu alaspäin, olevaan syöttövyöhykkeeseen. Buteenia sisältävä virta syötetään samanaikaisesti reaktoriin syöttövyöhykkeeseen tai lähelle sitä mainitun virran saattamiseksi kosketukseen katalysaattorin kanssa.

Seoksen kuljettua reaktorin läpi poistetaan kiinteä katalysaattori enemmästä kosketuksesta syötetyn buteenin kanssa. Katalysaattori saatetaan sen jälkeen kosketukseen ylimäärin käytetyn isobutaanin kanssa katalysaattorin laskeutuessa erotusvyöhykkeen läpi pesuvyöhykkeeseen alkylaa-

tin poistamisen helpottamiseksi katalysaattorin pinnalta ja osasten sisäpuolisista ja väleissä olevista onteloista.

5 Erotettu nestemäinen tuotevirta fraktioidaan alky-
laattituotteen talteenottamiseksi ja ylimääräinen isobut-
aani johdetaan takaisin sekoitusvyöhykkeeseen. Pesuvyöhyk-
keessä voidaan lisätä täydennykseksi tarkoitettua isobu-
taania reaktiossa kuluneen korvaamiseksi. Lisäksi lisätään
tarvittaessa tuoretta katalysaattoria korvaamaan prosessin
aikana deaktivoitunut tai prosessissa hävinnyt katalysaat-
10 tori.

Toiminnan simuloimiseksi, jossa virtaus tapahtuu
alaspäin, panostettiin laboratoriokokoa (bench scale) ole-
vaan reaktoriin 11 g katalysaattoria, joka käsitti kanta-
ja-aineena olevaa hiiltä päällystettynä trifluorimetaani-
15 sulfonihapolla ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) ja antimonipentafluoridilla
(SbF_5). Isobutaanin ja olefiinin syöttövirrat (6,7 % bu-
teeni-2 isobutaanissa) säädettiin vastaavasti arvoihin 120
ja 60 ml/h ja katalysaattorin kierrätys suoritettiin suun-
nilleen joka viides minuutti.

20 Isobutaania ruiskutettiin reaktorin jälkeen alky-
laattituotteen "pesemiseksi" pois katalysaattorista. Tuo-
tenesteestä otettiin näytteitä ja analysoitiin aika-ajoin.
Näitä tuloksia verrataan jälempänä olevassa taulukossa VII
toiseen katalysaattorinäytteeseen, joka on saatu kokeesta,
25 jossa käytetään kiinteätä kerrosta.

Taulukko VII

Komponentti, paino-%	"Alasvirtaus"- alkylaattit		Kiinteä ker- roksen alky- laattit	
	Neste 1	Neste 2	Neste 5	Neste 8
TMP	50,78	50,18	29,35	31,72
C_{12}	14,80	16,56	19,33	18,35
muut alkykaattit	27,59	24,02	19,41	28,94

Alaspäin tapahtuvan virtauksen käsittävä toimintatapa suosii TMP:n tuotantoa verrattaessa sitä kiinteään kerrokseen.

5 Esimerkki 5

Toiminta, jossa virtaus tapahtuu ylöspäin

Vielä eräässä suoritustavassa suoritetaan nestefaasireaktio ylöspäin tapahtuvassa virtauksessa ruiskuttamalla buteenia nousuputkeen. Laboratoriolomittakaavan suuruuden "reaktori"-vyöhykkeen toimiessa erotussegmenttinä ja sekoitusvyöhykkeenä, nousuputki toimi reaktorina. Neljä tuntia kestänyt koe suoritettiin tällä toimintatavalla käyttäen samaa katalysaattoria kuin esimerkissä 4. Olefiinin (C_4) ja isobutaanin virtausnopeudet säädettiin samoiksi kuin edellä esimerkissä 3. Olefiinia syötettäessä kohosi C_6 -määrä, mikä määritettiin tuotteen ajo-analysaattorin avulla, hitaasti suunnilleen arvoon 2 %. Vaikkakaan ei ole käytettävissä mitään lukemaa nousevasta nesteestä, arvellaan, että olefiinin viipymisaika nousuputkessa oli vain sekunteja.

Laboratoriolomittakaavaa olevaa yksikköä tällä toimintatavalla käytettäessä kierrätettiin alkylaattia järjestelmän läpi isobutaanin kanssa ja isobutaanilla tapahtuvan pesun ei odotettu olevan kovin tehokasta alkylointituotteen poistamiseksi katalysaattorista. Tämän vuoksi odotettiin dimetyyliheksaanien kertymistä. Neljä nestenäytettä koottiin koeajan aikana ja kaikki näytteet olivat hyvälaatuisia alkylaattia kolmen viimeisen kootun näytteen sisältäessä yli 60 % TMP-komponentteja, mikä on hyvin verrattavissa kaupallisiin yksikköihin (katso jällempänä taulukkoa VIII).

Toinen koe, jossa käytettiin ylöspäin tapahtuvaa virtausta, suoritettiin käyttämällä kiertokulussa olevana katalysaattorina PFPSA-(perfluoripolymeerisulfonihappo)-kannatetta (katalysaattori 2, taulukko VIII), jota oli

- 5 käsitelty SbF_5 :lla. SbF_5 :n lisääminen suurensi probleemoja katalysaattorin kierrätyksessä eikä ollut mahdollista aikaansaada tasaista kierrätystä käsiteltyä katalysaattoria käyttäen. Vaikkakin neste oli aluksi laadultaan huonoa, sisälsivät kaksi myöhempää näytettä yli 60 % TMP-komponentteja $\text{C}_{12}+$ -kokonaismäärän ollessa vain noin 10 %.

Taulukko VIII
Ylöspäin virtaavien nesteiden analyysi

	Katalysaattori 1				Katalysaattori 2		
	neste 1	neste 2	neste 3	neste 4	neste 2	neste 5	saatu talteen
komponentti, paino-%							
THP	45,16	67,46	64,76	60,12	53,77	60,67	60,96
C ₁₂	9,59	4,00	6,24	10,77	8,80	5,16	5,04
muuta alkylaateja	21,79	22,27	25,35	24,82	21,78	28,68	28,70
C ₁₃ ⁺	23,46	6,27	3,65	4,29	15,65	5,48	5,29
ROI	87,9	91,6	91,3	91,2	88,9	87,9	89,3
MOI	87,5	90,3	89,3	89,9	87,5	86,7	88,7

Esimerkki 6

Virtaus ylöspäin mekaanisen nostolaitteen avulla

Laboratoriomittakaavaa olevaa reaktoria muutettiin siten, että siihen tuli nostoruuvikuljetin tai ruuvisyötin, joka täytti oleellisesti reaktorin poikkileikkauksen. Ruuvisyötin oli varustettu nopeussäätöisellä käyttölaitteella, niin että kierrätysnopeuksia voitiin vaihdella. Sekoitusvyöhyke eli isobutaanilla suoritettun pesun, vyöhyke oli sovitettu yhteen erotusastian kanssa, niin että kiertokulussa olevasta nesteestä voitiin testata tuotteena saatu alkylaatti. Tällöinkään ei alkylaattituotetta erotettu kiertokulussa olevasta nesteestä, joten dimetyyliheksaanien kertymistä voitiin odottaa ellei isobutaanipesu ollut tehokas.

Käytettyä katalysaattoria valmistettiin kerrostamalla ensiksi trifluorimetaanisulfonihappoa ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) kannatteena olevalle hiilelle kerrostamalla höyrystä ja sen jälkeen lisäämällä antimonipentafluoridia (SbF_5) höyrystä kerrostamalla. Valmis katalysaattori sisälsi 12,88 g hiiltä, 0,69 g trifluorimetaanisulfonihappoa ja 5,73 g antimonipentafluoridia (SbF_5).

Reaktoriin puhallettiin kuivaa typpeä katalysaattorin panostusaikana ja sen jälkeen paine kohotettiin arvoon $10,5 \text{ kg/cm}^2$. Isobutaania johdettiin reaktoriin määrätyn nestepinnan vakiinnuttamiseksi virtausmäärän ollessa aluksi 180 ml/h mikä virtaus vähennettiin lopuksi arvoon 60 ml/h . Ruuvisyöttimen nopeus säädettiin arvoon 180 kierrosta minuutissa ja paine pysytettiin arvossa $10,5 \text{ kg/cm}^2$. Olefiinin syöttö säädettiin arvoon 60 ml/h . Olefiinia syötettäessä lämpötila kohosi 21°C :sta noin 29°C :seen samalla kun C_6+ :n ja isopentaani:n (iC_5) konsentraatio reaktorin poistovirrassa suureni myös.

Reaktorin poistovirran koostumus (kato nestettä 1 taulukossa IX järempänä) osoitti huomattavaa krakkautumista ja isomerisoitumista. Tämä ilmeni selvästi alhaisena

TMP/DMH-suhteena 0,26 ja huomattavana C_5 - C_7 -komponenttien määränä (11,8 %). Lisäksi todettiin C_{12} - ja C_{13} +-komponenttien huomattava konsentraatio (vastaavasti 12,1 % ja 9,8 %). Tämä johtui epätasaisesta kontaktista reaktorissa tai aktiivisten kohtien ei-optimaalisesta jakautumisesta katalysaattorin pinnalla.

Tässä vaiheessa kohotettiin ruuvinostimen nopeutta suunnilleen arvoon 400 kierrosta minuutissa katalysaattorin kierrätyksen nopeuttamiseksi. C_6 +:n, iC_5 :n, nC_5 :n ja nC_4 :n konsentraatio reaktorin poistovirrassa ja reaktorin lämpötila jatkoivat kohoamista (35 °C). Saadun nesteen (neste 2 järempänä olevassa taulukossa IX) analyysi osoitti, että isomeroitumis- ja krakkautumisaktiviteetti olivat suurentuneet (TMP/DMH = 0,17, C_5 - C_7 = 18 %), kun taas C_{12} -materiaalin (5,4 %) ja C_{13} +-materiaalin (2,9 %) muodostuminen oli vähentynyt.

Viimeinen koe samalla katalysaattorin panostuksella suoritettiin korkean läpisyötön antaman tehon tarkistamiseksi. Reaktori sijoitettiin lisäksi jääkylpyyn krakkautumis- ja isomeroitumisreaktioiden vaimentamiseksi ja lämpötilan säädön parantamiseksi.

Isobutaanin syöttö aloitettiin nopeudella 60 ml/h ja yksikköä huuhdeltiin isobutaanilla. Olefiinin syöttövirtaus säädettiin sen jälkeen arvoon 240 ml/h säätämällä ruuvisyöttimen nopeus arvoon 180 kierrosta minuutissa. Talteenotettu neste (neste 3, taulukko IX) sisälsi kohetuullisen konsentraation C_6 +- iC_5 -yhdisteitä (12,2 % ja 0,4 %), mikä osoitti sitä, että suurempi läpisyöttö ja alhaisempi lämpötila (0 °C) reaktorissa vähensi krakkautumista ja isomerisointumista. Nestenäytteen analyysi osoitti sen olevan kaupallista alkylaattilaatua.

Taulukko IX

Koeajot mekaanista nostolaitetta käyttäen

	Koostumus, paino-%	Neste 1	Neste 2	Neste 3
	TMP	12,27	9,27	63,81
5	trimetyyliheksaani	1,36	2,23	1,89
	C ₅ -C ₇	11,80	18,02	5,95
	DMH + MH	47,40	53,89	6,71
	C ₉ -C ₁₁	5,33	8,22	2,53
	C ₁₂	12,11	5,44	14,26
10	C ₁₃ +	9,75	2,93	4,85
	RON (laskelma)	68,8	67,6	96,8
	MON "	71,6	70,5	94,4

Esimerkki 7

- 15 Koeajoa suoritettiin kolmen päivän ajan vaihtelemalla reaktorin lämpötilaa ja kontaktiaikoja. Uutta katalysaattoria valmistettiin edellä kuvatulla tavalla, mutta sillä oli reaktoriin syötettäessä seuraava koostumus: hiiltä - 11,17 g: triflyorimetaanisulfonihapossa 0,75 g; ja SbF₅ - 3,70.
- 20

- Eri aikoina ajossa otettujen nestemäisten tuotteiden tuoteanalyysin yhteydessä käytetyt olosuhteet ja virtausnopeudet esitetään jällempänä taulukossa X. Olosuhteista oli tuloksena oleellisen parannus TMP/DMH-suhteissa (niinkin korkea kuin 7,15 nesteessä 10, taulukossa X).
- 25

Koeajot mekaanista nostolaitetta käytettäessä

Komponentit, paino-%, tuoteprofiili:

TMP	35,55	24,41	29,12	53,16	62,32	65,07	66,01	62,16	62,64	61,67	57,51
TMH	2,49	3,87	4,62	4,68	3,06	2,49	2,23	1,63	3,13	2,30	1,24
C ₅ -C ₇	6,85	14,40	6,80	6,78	4,98	5,34	3,69	3,26	2,92	2,68	3,08
DNH + MH	41,30	41,18	41,16	15,72	12,48	11,30	10,24	15,53	10,54	8,62	8,51
C ₉ -C ₁₁	4,20	5,73	6,87	7,15	4,89	3,66	4,06	2,03	3,31	3,00	3,08
C ₁₂	8,07	7,87	9,13	9,40	9,24	9,41	10,65	12,25	10,98	17,62	21,10
C ₁₃	2,54	2,54	2,31	3,11	3,04	2,74	3,13	3,13	3,44	4,11	5,38
ROM C ₁₂ - osuus	80,2	78,1	78,9	91,1	93,9	94,8	95,6	93,4	95,4	96,4	96,2
NON	81,3	79,5	80,2	90,0	92,5	93,3	93,9	92,2	93,5	94,1	93,4
IMP/DNH	0,86	0,59	0,71	3,38	4,99	5,75	6,45	4,00	5,94	7,15	6,76

Esimerkki 8

Käyttämällä edellä selostettua laitosta, jossa tapahtui virtaus ylöspäin, suoritettiin alkylointia käyttämällä katalyysaattoria, joka oli valmistettu esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Katalyysaattoria lisättiin ruostumatonta terästä olevaan suppiloon, jäähdytettiin ja joukkoon lisättiin isobutaania. Reaktori täytettiin isobutaanilla ja katalyysaattoria lisättiin suppilosta.

Katalyysaattori fluidisoitiin isobutaanilla, pestiin ja kierrätettiin takaisin sen avulla ja kerroksen korkeus merkittiin muistiin alkukierrätyksen osalta (katso taulukkoa VII). Kierrätysnopeutta suurennettiin niin, että kerroksen dH (height differential, korkeuserotus) oli 1 cm ja buteeni-2:n syöttövirtaa panostettiin yksikköön. Yhteen-
veto olosuhteista reaktorissa esitetään taulukossa XI ja tulokset taulukossa XII.

Taulukko XI**Reaktio-olosuhteet: Yhteen veto**

Katalyysaattori United Silica - 1,42 g SbF_3 - 2,36 g
 Syötetty aine C.P-laatua oleva buteeni-2 (butadieenia ei todettu)

Käyttöolosuhteet alussa

	i/o-suhde	40
25	Jäähdytyskylpy, lämpötila °C	-22
	Sisääntulolämpötila reaktoriin, °C	-13
	Poistumislämpötila reaktorista, °C	11
	Paine. kg/cm ²	8,4
	iC ₄ -pesunestettä, ml/h	200
30	Olefiinin syöttömäärä, ml/h	5
	Kierrätysnopeus, ml/min	15
	Kerroksen korkeus alussa, cm	14
	Kiertävä kerros, korkeus, cm	13

Tuotteen saanto					
	Yhteensä,	g/g SbF ₅	barrelia/ pauna	moolia/ moolia SbF ₃	
5	Alkylaattia otettu talteen	870,9	369,0	1,5	702
	korjattu arvo ottaen huomioon höyryhäviö	1 320,8	559,6	2,28	1 065
	Tuotteen laatu	Keskiarvo		Vaihteluarvo	
15	Laskettu RON	95,2		88,5 - 99,0	
	Laskettu MON	93,7		88,4 - 96,7	

Taulukko XII

Ajoaika,

tunteja	156	180	204	210
KOMONENTIT, paino-%				
C3	0,16	0,16	0,15	0,15
iC4	94,67	94,54	94,47	95,41
nC4	0,34	0,34	0,34	0,35
iC5	0,14	0,12	0,15	0,18
C6-C7	0,19	0,17	0,26	0,30
2,2,.4-TMP	2,37	2,39	2,08	1,22
2,2+2,4+2.5DMH	0,33	0,29	0,32	0,25
2,3,4-TMP	0,63	0,76	0,82	0,64
2.3.3-TMP	0,59	0,57	0,47	0,28
muuta DMH	0,13	0,14	0,17	0,15
2,2,5-TMH	0,07	0,06	0,08	0,12
C9	0,05	0,05	0,07	0,13
C10-C11	0,06	0,06	0,11	0,17
C12	0,27	0,33	0,48	0,61
C13+	0,01	0,01	0,02	0,05
yhteensä (i-C5+)	4,83	4,97	5,03	4,09
Tuoteprofiili:				
TMP	77,79	78,78	70,34	54,85
DMH	5,81	4,99	6,25	7,18
C5-C7	6,85	5,84	8,15	11,58
C9-C11	3,74	3,43	5,26	10,34
C12	5,54	6,70	9,50	14,87
C13+	0,27	0,26	0,49	1,18
RON	97,99	98,47	97,20	95,28
MON	95,89	96,21	94,95	92,93
Alkylaattia g/g kat.	2,03	2,02	2,00	1,97
C8: muita alkyli	5,1	5,2	3,3	1,6
DMH/TMP	0,07	0,06	0,09	0,13
olefiinia ml/h	5,3	5,5	5,5	5,5
kierrätys ml/min	30	27	30	30
kerroksen korkeus, cm	7,5	7,4	7	7,1
sisääntulolämpötila, °C	0	0 - 2	5 - 21	21
poistumislämpötila, °C	9	12	14 - 22	22
C ₄ ⁼ panostettu	490,4	570,9	651,4	671,6
C ₄ ⁼ /g SbF ₅	207,8	241,9	276,0	284,6

Esimerkki 9 (katalysaattorin valmistus)

Kuten järempänä ajossa (b) on esitetty, pidentää piidioksidin peseminen hapolla huomattavasti katalysaattorin ikää verrattuna ajon (a) piidioksidiin, jota ei pesty hapolla. Ajo (c) kuvaa sitä että hapolla pestyn piidioksidi/SbF₅-katalysaattorin ikää voidaan suuresti lisätä saattamalla katalysaattori aluksi kosketukseen isobutaanin kanssa alhaisessa lämpötilassa, joka on tyypillisesti välillä -110 °C - -30 °C.

10 Ajo (a) (ilman happokäsittelyä/ilman alhaista lämpötilaa suoritettu alkaani käsittelyä)

Piioksdia, joka oli kuivattu 220 °C:ssa, käsiteltiin SbF₅:n (1 g SiO₂, 1,06 g SbF₅) kanssa tavanomaisella menetelmällä, jonka jälkeen seos sullottiin halkaisijaltaan 6,35 mm olevaan putkimaiseen reaktoriin, johon syötettiin isobutaania 10 °C:ssa. Katalysaattorin alkylointiaktiviteettia testattiin syöttämällä reaktoriin seosta, joka sisälsi 6,74 paino-% buteeni-2 i-butaanissa, nopeudella 85 ml/h. Laite ja menetelmä, jota käytettiin alkylointikokeen suorittamiseen, on selostettu esimerkissä 2. Nestemäistä alkylaattia ei muodostunut lainkaan tässä ko-
keessa.

Ajo (b) (happokäsittely ilman alhaisessa lämpötilassa suoritettua alkaanikäsittelyä)

25 Piidioksidi pestiin hapolla saattamalla piidioksidi kosketukseen 1N HCl:n ylimäärin käytetyn vesiliuoksen kanssa 16 tunnin ajaksi pesemällä sen jälkeen piidioksidi deionisoidulla vedellä siksi kunnes poistuva pesuvesi oli neutraalia. Ajossa (a) kuvattu alkylointikoe toistettiin käyttämällä hapolla pestyä piidioksidia, joka oli kuivattu 220 °C:ssa (1,02 g) ja jota oli käsitelty SbF₅:n (1,16 g) kanssa. Reaktori jäähdytettiin -22 °C:seen alussa isobutaanilla suoritettun huuhtonnan aikana, jonka jälkeen lämpötila kohotettiin 10 °C:seen alkylointikoea varten.

Talteen otettiin 40,85 g alkylaattia, mikä vastaa katalyysaattorin ikänä 35,2 g alkylaattia/g SbF_5 .

Ajo (c) (pesu hapolla ja alhaisessa lämpötilassa suoritettu alkaani käsittely)

- 5 Esimerkissä (b) kuvattu alkylointikoe toistettiin käyttämällä hapolla pestyä piidioksidia, joka oli kuivattu 220 °C:ssa (1,04 g) ja jota oli käsitelty SbF_5 :n (1,05 g) kanssa. Reaktori jäähdytettiin -78 °C:seen isobutaanilla aluksi suoritettun huuhtonnan aikana, jonka jälkeen reaktorin lämpötila kohotettiin -10 °C:seen alkylointikoetta varten. Talteen otettiin 209,7 g alkylaattia, mikä vastaa katalyysaattorin ikänä 199,7 g alkylaattia/g SbF_5 .
- 10

Patenttivaatimukset

1. Kiinteiden osasten muodostama katalysaattori-
koostumus parafiinien alkyloimista varten, joka koostumus
5 käsittää hapolla pestyä piidioksidia, jota on käsitelty
antimonipentafluoridilla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori-
koostumus, jossa mainittua koostumusta on lisäksi käsitel-
ty alkaanilla, jossa on 3 - 7 hiiliatomia.

10 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori-
koostumus, jossa mainitun piidioksidin pinta-ala on noin
5 m²/g - noin 250 m²/g.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalysaattori-
koostumus, jossa mainitun piidioksidin huokostilavuus on
15 noin 0,1 cm³/g - noin 4,0 cm³/g.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori-
koostumus, jossa mainitun piidioksidin osaskoon jakautuma
on välillä 35 - 240 mikronia.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalysaattori-
20 koostumus, jossa mainitun piidioksidin osaskoon jakautuma
on välillä 35 - 240 mikronia.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori-
koostumus, jossa mainittua antimonipentafluoridia on 5 -
80 paino-% koostumuksesta.

25 8. Menetelmä kiinteiden osasten muodostaman kataly-
saattorikoostumuksen valmistamiseksi, jonka menetelmän
mukaan:

(a) pestään piidioksidiosaset voimakkaalla hapolla

(b) erotetaan mainitut piidioksidiosaset ja happo

30 toisistaan

(c) pestään mainitut piidioksidiosaset vedellä

(d) kuumennetaan mainittuja piidioksidiosasia ja

(e) käsitellään mainittuja piidioksidiosasia anti-
monipentafluoridilla.

9. Vaatimuksen 8 mukainen menetelmä, jossa mainittu voimakas happo on epäorgaaninen.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, jossa mainittu happo on HCl.

5 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, jossa mainitut piidioksidiosaset pestään neutraaleiksi.

12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, jossa mainittu kuumennus suoritetaan välillä 80 - 650 °C olevassa lämpötilassa.

10 13. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, jonka mukaan:

(f) saatetaan mainittu, antimonipentafluoridia sisältävä piidioksidi kosketukseen C₃-C₇-alkaanien kanssa välillä -30 °C - -160 °C olevassa lämpötilassa.

15 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, jossa mainittu alkaani käsittää isoalkaania.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, jossa mainittu isoalkaani käsittää isobutaania.

20 16. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, jossa mainitussa kuumennuksessa kuumennetaan aluksi välillä 80 - 150 °C olevassa lämpötilassa riittävän pitkän ajan piidioksidiosasten kuvaamiseksi ja sen jälkeen kuumenteen välillä 160 - 650 °C olevassa lämpötilassa.

25 17. Patenttivaatimuksen 13 mukaisen menetelmän avulla valmistettu katalysaattori.

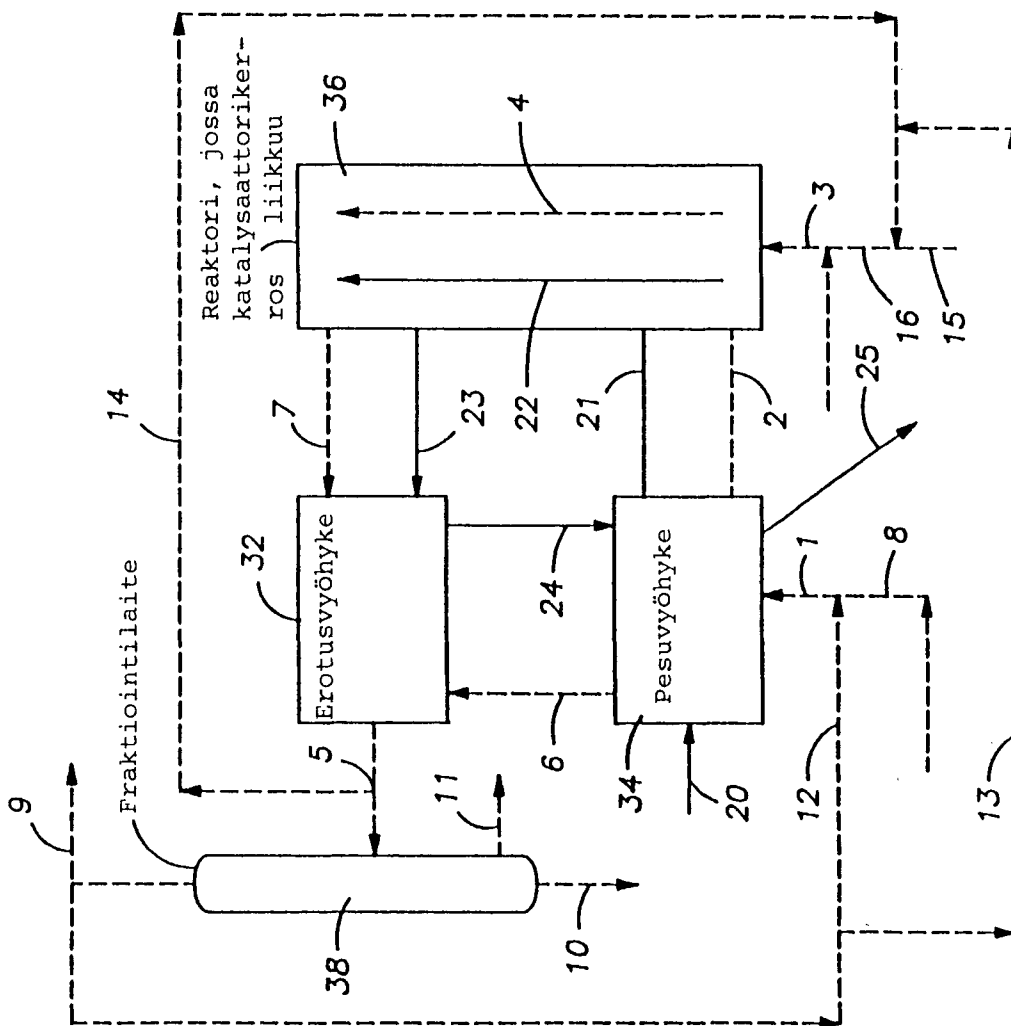


FIG. 1

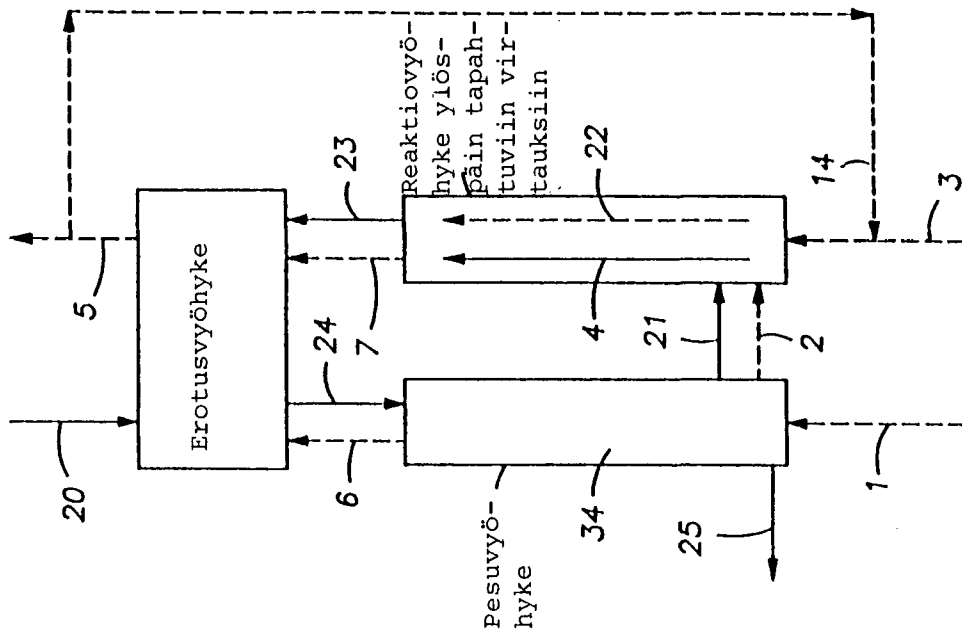


FIG. 2

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
916085	
	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO	
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US	
C07C 2/58 - 2/62, 3/52 - 3/56 B01J 21/08, 23/18, 27/12 B01J 11/64	
☐ jatkuu kääntöpuolella	
Muu aineisto	
EP, US viitejulkaisut	
☐ jatkuu kääntöpuolella	

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	US 3975 299 (B01J 27/02)	
	US 3925 194 (C07C 5/30)	
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	
3.12.1997	Nieu - Hart	

11 (B013 21/08, 103=44, 105=86)

[illegible][illegible][illegible]