



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92121525

※ 申請日期： 92-08-06

※IPC 分類： C10G35/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

脈衝流動反應

PULSE FLOW REACTION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商催化蒸餾工業技術合夥事業公司

CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES

代表人：(中文/英文)

約翰 R. 亞當斯

JOHN R. ADAMS

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州巴沙狄納市貝艾瑞街10100號

10100 BAY AREA BLVD., PASADENA, TEXAS 77507 U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅倫斯 A. 史密斯二世

LAWRENCE A. SMITH, JR.

2. 威廉 M. 克羅斯二世

WILLIAM M. CROSS, JR.

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國德州巴沙狄納市貝艾瑞街10100號

10100 BAY AREA BLVD., PASADENA, TEXAS 77507 U.S.A.

2. 美國德州巴沙狄納市貝艾瑞街10100號

10100 BAY AREA BLVD., PASADENA, TEXAS 77507 U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2002年08月19日；10/223,192

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002年08月19日；10/223,192

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

波段，相較於在脈衝或是波動之前或後兩者的物料而有較高之整體密度。藉由在此水壓區中改變整體液體及蒸氣質量通量，在脈衝向反應器下方流動的頻率可被操作。較高之整體質量通量，產生較高之頻率脈衝，而較低的質量通量產生較低的頻率脈衝。發展此類型流動之機構不是因為由某類型之機構裝置所提供之振動，而是一已知兩相(蒸氣/液體)水壓區，其為相對的蒸氣及液體速度之功能。

Fukushima, S. Kusaka, K., J. of Chem. Eng. Japan 10, p.468 (1977), 提供程式1及2，其說明當進入至該脈衝流動轄域中時質量傳送上之增加。在滴流及脈衝流動的液體至氣體質量傳送係數之間的差異可以從下列兩程式中觀察，其中程式(1)是滴流而程式(2)為脈衝流動：

$$(1) k_L a_i = 2.05 p^{0.2} Re_l^{0.73} Re_G^{0.2} Sc^{0.5} (dp/D)^{0.2} (1-h_{ext}) D_{ml} / dp^2$$

$$(2) k_L a_i = 0.11 Re_l Re_G^{0.4} Sc^{0.5} (dp/D)^{-0.3} (1-h_{ext}) D_{ml} / dp^2$$

其中：

k_L 為質量傳送係數

a_i 為比介面表面積

S_p 為粒子外表面除以粒子直徑平方

Re_l 為經修正之液體雷諾數(密度已移除)

Re_G 為經修正之氣體雷諾數(密度已移除)

Sc 為史密特數(動量擴散係數對質量擴散係數之比值)

dp 為粒子直徑

D 為反應器直徑

h_{ext} 為液體留滯(留存在反應器中之液體體積除以總反應

及觸媒粒子分散。

以一般滴流床反應器，如同那些使用於利用固體觸媒的加氫處理中，關於所希望之氫化反應的主要阻力包括：1)從氣相至液相之質量傳送，2)從液相到以及離開觸媒表面之質量傳送，3)擴散到及離開觸媒孔隙，4)反應物吸附至觸媒表面，5)化學反應，及6)產物脫附至孔隙。

雖然在脈衝流動區中的反應器操作可以提供吸引人質量傳送優點，然而存在著兩個主要考量點。第一個是在固定床觸媒之壽命。由於高液體及蒸氣速率，固定床之振動可能會發生而造成物理性的觸媒裂解以及隨著時間而磨耗。第二，在從試驗工廠單元放大規模時可能會碰到一問題。試驗工廠反應器的小尺寸會導致壁效應，其堵塞了徑向脈衝分散的空隙而且並不知道是否較大直徑的反應器在相同的液體及蒸氣速度下會提供一相等之流動模式。本發明之一優點是提供在該脈衝流動區中可有效率地操作之多相並流流動反應器系統。

【發明內容】

簡短的說，本發明為在液體及蒸氣流動的情況下之一多相下向反應器的操作及誘導一脈衝流動轄域之填充物。該方法較佳地在一垂直方向、包含一具有大於50體積%空隙之接觸結構的反應器中進行。該填充系統可由性質上不是惰性就是觸媒活性之物料組成。

【實施方式】

脈衝流動是在高氣體及液體流速下獲得。脈衝特質為大

的質量及熱傳送速率。增加的觸媒潮濕性質及在平行流動小分支之間的連續混合減少了流動的不良分佈。此外，局部熱點之形成降低，導致一本質上更安全的方法並且減少觸媒的去活化。該脈衝會連續地將停滯的留滯液體移動至該停滯性質消失的點上。因為停滯留滯量表示在滴流操作中大約10至30個百分比的總液體留滯量，其在脈衝流動中更具動力的特質可增進反應器的表現。軸向分散被視為較無法與滴流比較，因為在不同平行流動液體流之間的有效徑向混合以及停滯液體留滯量的消失。特別是不欲之連續反應被減少至較低的程度，由於較佳的整體塞流行為。脈衝流動的另一優點是高出很多的徑向傳導性。在一些例子中，視該脈衝頻率而定，在產率及選擇性上有明顯的改變發生。

脈衝轄域反應器操作之主要優勢是由於相關產生之紊流而增加的質量傳送及熱傳送。當該觸媒物理特質被最佳化並且該反應動力不受限制時，增加的質量傳送為增加方法表現之鑰。

可在多相脈衝流動反應器中實施之一些實例反應包括：

1.) 蒸氣/液體/液體系統，其中該填充物為惰性並且液相之一為反應觸媒。一實例為使用硫酸或是HF做為觸媒之烯烴/烷烴的烷化作用。

2.) 蒸氣/液體系統，其中該填充物為惰性結構，其做為固體微粒子觸媒之容納物，做為沉積在結構表面上之觸媒物料的載體之功能，該填充物或是由不是惰性並且具有觸媒

性質的物料組成。一實例為在一受載Co-Mo觸媒上，煙入料的加氫脫硫反應。

3.)蒸氣/液體/固體系統，其中該填充物為惰性。仔細分離的觸媒為分散於液相中之固相。一實例為從CO/H₂合成甲醇。該液相為一包含仔細分離的甲醇合成觸媒之惰性煙油。

該脈衝可利用增加氣體速率同時維持液體速率直到一足夠誘導脈衝流動的壓降達到而產生。另外，該脈衝可以藉由利用一不同黏度的第二液體而被抑制同時保持混合特質。該抑制作用降低在觸媒上之磨耗及分裂並且也維持更平均的流動速率。

分散器包括至少50體積%的開放空隙向上至大約99體積%的開放空隙。分散器是位於在反應器中的反應區內。因此，例如，多單絲組成及結構元件，例如編織線，應該包含總分散器的大約3體積%至大約50體積%，剩下的為開放空隙。該種填充物可以由金屬，陶瓷，塑膠，及/或是複合物料所組成。這些物料中的一些包括：碳鋼，304 SS，304L SS，316 SS，316L SS，合金20，莫乃耳合金，英高鎳，PVC，PTFE，鈦，鎳，赫史特合金，鋁，其他合金，聚丙烯，聚乙烯，Kynar，及特夫綸。含有所希望的空隙分率之填充物的表列包括：

(1) 隨機或堆積蒸餾填充物，其為觸媒惰性的。堆積填充物包含較高的空隙率並且維持一相當大的表面積，例如，Berl Saddles (陶瓷)，Raschig Rings (陶瓷)，Raschig Rings

(銅)，Pall rings (金屬)，Pall rings (塑膠-聚丙烯)，Intalox® saddles，Hy-pak™，K-PAC™，Ballast-plus™，CMR®，Chempak™，Levapak®，Nutter Ring™，HcPp™，FLEXIMAX™，Hiflow®，Jaeger Tri-packs®，NOR PAC®，Intalox® Snowflake™，LANPAC™及IMPACT™。

(2) 隨機或是堆積蒸餾填充物，其為觸活性的。隨機填充包含至少一觸媒活性成分。該些成分應該包括元素例如 Ag，Rh，Pd，Ni，Cr，Cu，Zn，Pt，Tu，Ru，Co，Ti，Au，Mo，V，及 Fe 以及浸漬成分如一金屬螯合複合物，酸例如磷酸，或是具有觸媒活性之結合，無機，粉末物料。

其他可用之堆積填充物將包括以彎曲並且形成不同幾合形狀例如立方，圓柱，圓球的小線狀物形式之觸媒物料。

(3) 結構填充物，其為觸媒惰性的。這些填充物一般是由在不同角度彎曲之皺褶金屬，起皺的線篩網，或是水平地一個堆疊在另一個上方之柵形物所構造，例如 GOODLOE®，MONTZ A™，及 MONTZ B™ 以及美國專利第 6,000,685 號之裝置，該專利全文併入於此，其揭示包括多片形成 V 形皺褶並在 V 形間有平坦部份的線篩網之接觸結構，該多片部分實質上為大小一致，具有向著同一方向並且實質上在一直線上的頂點，該薄片是以多個一般導向之堅固構件分開，並且其在該 V 形上停止。

(4) 結構觸媒蒸餾填充物，其意欲留住微粒子觸媒，或是由一觸媒活性物料組成的結構蒸餾填充物。在形式上相近於結構蒸餾填充物或是包含袋狀之滾製捆狀物之結構可

以被使用以包含微粒子觸媒。這些在商業上稱做觸媒蒸餾填充物，例如包含微粒子觸媒、具彈性，半堅固開放篩網管狀元件所組成之填充物(美國專利第5,431,890號)。其他適合結構揭示在美國專利第5,730,843號中，其在此以其全文併入並且其揭示一結構具有由兩個實質上垂直、完全相同之柵狀物之堅固框，該柵狀物分開並且由多個實質上水平堅固構件支承，並具有多個實質上水平的線篩網管，該線篩網架在柵狀物上而在管之間形成多個流體通路，該管為空的或是包含觸媒性或是非觸媒性物料。

特定而言，該脈衝流動是使用在硫酸烷化方法中，其中一烯烴與一異烷烴在有硫酸出現下使用一內部靜混合系統而反應，該系統包括具有一反應區之垂直反應器及置於該反應區中之分散器之組合，特別是使用一酸觸媒而進行烷烴烷化作用。一較佳的分散器包括具有一多絲狀組成篩網線或是與多絲狀成分編結之膨脹，該多絲狀纖維選自於惰性聚合物，觸媒聚合物，觸媒金屬或是其混合物。該線篩網提供系統的結構完整性以及在反應器中所需之開放孔隙給蒸氣及液體移動通過系統。該分散器可以由薄片，束狀物或是捆狀物的共編織線及多絲狀成分組成。該系統也可以將共編織線及多絲纖維包含在一框架內。該反應區可以包含整個柱狀物或是其一部份。本發明分散器可達到在反應器中流體或是流體化物料的徑向分散。

(5) 除霧器及共編織結構，其為觸媒惰性或是活性。除霧器及共編織結構一般使用在液體-液體聚結器及霧狀物

的聚結作用中。其被稱為”消霧器”或是除霧器並且是由一或是多種共同編織之物料所組成以形成篩網。該經綴縫之篩網接著形成皺褶，經過拉長，並且摺疊或是捆成束狀以提供所希望之每體積比值的表面積值。

數種除霧器及聚結器物料例如由 Amistco Separation Products, Inc. of Alvin, 德州所製造的，是由單一物料或是共編織金屬線及多絲狀的聚丙烯，特夫綸，PVDF，或是聚酯組成。用來敘述這些絲狀纖維的資料包括：a)絲狀纖維計量，及b)絲狀纖維的丹尼值。其他可接受的除霧器包括多孔薄片及脹膨金屬，共機織開放式流動交錯方式結構。

此外，觸媒物料可以編織或是交織到結構中，例如磺酸化乙烯樹脂以及觸媒性金屬例如 Ag，Rh，Pd，Ni，Cr，Cu，Zn，Pt，Tu，Ru，Co，Ti，Au，Mo，V，及Fe中。可能有高達100或是更多的多絲狀纖維與織狀線及膨脹金屬交織。觸媒金屬絲狀纖維一般是具有更高的丹尼值，因為其較大之密度。

(6) 整塊石料，其為觸媒惰性或活性。整塊石料為包含多個，獨立，垂直管道並且可以由各種物料製造，例如塑膠，陶瓷，或是金屬的結構。該管道一般為正方形；然而，其他幾何形狀也可以利用。該分段管道可以與活性觸媒物料一起製造，浸漬或是塗佈。

一較佳分散器包括一般類型的液體-液體聚結器，其可操作在聚結經蒸發液體中。這些一般被稱作為“消霧器”或是“除霧器”，然而，在本發明中該元件功能是為了更佳之接觸而

在反應器中分散該流體物料。一適當分散器包括一篩網，例如一共編織線及纖維玻璃篩網。例如，已發現90針管式共編織篩網線及多絲狀纖維玻璃，例如由ACS Industries LLC of Houston，德州所製造的，可以有效地被使用，然而，請了解不同其他物料例如共編織線及多絲纖維特夫綸 (Dupont TM)，鋼絲綿，聚丙烯，PVDF，聚酯或是各種其他共編織物料也可以有效地使用在裝置中。各種線篩網類型的填充物可以被使用，其中該篩網為編造而不是編織。其他可接受之分散器包括多孔薄片及膨脹金屬，開放式流動交錯方式結構，其與纖維玻璃共機織，或是其他物料例如與擴張之線篩網或多孔薄片共編織的聚合物。不同的線篩網類型填充物可以使用，其中該篩網為機織而不是編織。因此，較佳地，該多絲狀成分及結構元件，例如，編織線，應包括總分散器的大約35體積%至80體積%。

在一較佳具體實施例中該反應器是以一特別的分散器填充，該分散器包括含有0.011 SS306調整線以及交織800丹尼的聚丙烯的線篩網填充物料。該物料的一來源為Amistco Separation Products, Inc of Alvin，德州。該填充物可使用在接觸性烷化作用的反應物，即烯烴及烷類，以及液體硫酸觸媒。此物料的填充密度為大約7 lbs/ft³，其提供444 ft²的表面積給在一個四英吋直徑玻璃柱中的五呎物料。僅與柱壁相關的表面積為5.23 ft²。該烷化作用的反應器是以包含0.011 SS306調整線及交織800丹尼的聚丙烯之一線篩網填充物料填充。顯示為至少大約0.06 psi/ft的填充物壓降是足

夠產生此填充物的衝脈流動的。

其他適合的分散器揭示在美國專利第5,730,843號中，其全文併入於此並且其揭示了具有堅固框架之結構，該框架由兩個實質上垂直相同分開之鐵架製成並且由多個實質上水平的堅固元件堅固地支承，以及多個實質上水平的線篩網管，該線篩網管架在鐵架上而在管之間形成多個流體通路，該管為空的或是含有觸媒性或是示觸媒性物料，並且美國專利第6,000,685號以其全文併入於此並且其揭示接觸結構，其包括多個線篩網薄片，形成V形皺摺，在V形之間具有平坦處，該多個薄片實質上為同一尺寸，其具有朝向相同方向的頂端並且實質上是成一直線的，該薄片由多個正常導向之堅固構件分離並且其在該V形處停止。

決定三相滴流床反應器的填充物滯留量及壓力上之變化，使用一典型之系統以模擬丁烯與異丙烷的硫酸烷化作用。薩佛蘭(Sulfolane)被用來模擬酸(重液體，HL)，正己烷模擬液態烴(輕液體，LL)及氮以模擬氣相烴入料(氣體，g)。進行測量1)液體滯留量及2)通過含有如所述之五呎填充物之填充柱的壓力降。在下面之資料，四組主要條件被測量，包括：1)範圍，2)基本例子，3)高LL例子，及4)高HL例子。在此HL表示重。

圖2以圖面描述了流速在壓降上之效果。該壓降以每呎柱每平方吋之磅為單位，做為己醇之弗雷德數， $Fr(LL)$ 及氮的雷諾數， $Re(g)$ 乘積之函數而繪製。該弗雷德數為流體(在此例子中為己醇)的表面速度除以重力常數乘以反應器直

聚合物。

烷烴烷化作用最廣泛之使用是在製備C₈汽油成份。至方法之入料通常為包含在一“冷酸”反應中之正丁烯及第三丁烷，通常與硫酸或是HF一起。該正丁烯(丁烯-2，舉例來說)為輕石油腦與正丁烷，異丁烷及第三丁烯之一成分。該正丁烯與異丁烯之分離可利用分餾方法具困難性地奏效，因為其相近的沸點。一較佳分離這些烯烴異構物或是C₅相近物的方法為將較具活性之第三烯烴反應以形成一較重的產物，其可輕易地從正烯烴中藉由分餾而分離。

迄此之前，第三烯烴是與一較低的醇反應，例如甲醇或是乙醇，以形成醚，例如甲基第三丁基醚(MTBE)，乙基第三丁基醚(ETBE)，第三戊甲基醚(TAME)其已被使用做為汽油辛烷改進劑，但是因為健康考量而逐步淘汰。

第三烯烴的低聚合作用也是一較佳的反應，當在一石油腦流中進行而正烯烴的分離容易藉由分餾作用而從較重之(較高的沸騰)低聚合物(主要為二聚物及三聚物)中達成。低聚合物可以使用做為汽油成分但是在汽油中所希望或是可允許之烯烴量是有限制的並且其常常需要氫化該低聚合物以使用在汽油中。該汽油摻混最希望之成分為C₈，例如異辛烷(2,2,4三甲基戊烷)。

該低聚合物可以裂解成原始的第三烯烴並使用在冷酸反應中。然而，本發明已發現到並不一定要裂解可以烷組成到冷酸反應之烯烴入料與或是可以與單烯烴一起被共入料。如於上所註記，結果為如單烯烴一樣相同之產物並且還

在實驗設定中之循環泵將酸乳化液層及液體烴層兩者都循環。另外，此兩相可分開地抽取。

酸存量利用隨時將整個再循環經由一測量管利用一三向閥改向而維持。經攪獲的物料數秒內會沉積而形成兩層。該體積百分比酸層及烴層接著與都卜勒計讀器一起使用以推測兩相的體積循環速率。

DP (壓力在頂端或是反應器入口處較高)維持在0和3 psi之間，利用操作繞著單元之循環速率及熱平衡。不同的填充物通常需要不同的蒸氣及液體流速以載入相同的DP。大部分的時間，周遭之熱增益及反應熱提供足夠的蒸氣(大部分為iC₄)載量。

因為冷凍作用限制，大約1-3 lbs/hr的額外液體iC₄可以與入料一起被導入以提供一些調整性冷卻作用。此過量之iC₄是相當少並且不會明顯地影響iC₄/烯烴比值，因為該循環烴速率一般是在每小時100-200磅的等級。是循環烴流速及組成會控制iC₄比值至其他每一部分。

實例中之C₄烷化作用的一般操作條件

入料烯烴	C ₄ 's
烯烴入-lbs/hr	0.25-5.0
烷出-lbs/hr	0.50-1.2
Rxn Temp出-F	50-60
Rxn Psig出	6-16
DP-Psi	0.5-3.0

再循環速率：

酸相 -L/min	0.3-1
HC相 -L/min	1-3
在HC再循環中之Wt % iC4	75-45
在已使用酸中之Wt % H2SO4	83-89
在已使用酸中之Wt %H2O	2-4
新鮮添加 -lbs/gal烷	0.3-0.5
填充類型	1或是2-參照下面註記
填充高度，以呎計算	10-15
填充密度 lbs/ft3	5-14

註記：

1. 填充類型1為.011吋直徑304 ss線與400丹尼多絲狀纖維玻璃纖每隔一針而共編織。
2. 填充類型2為.011吋直徑合金20線與800丹尼多絲狀聚丙烯紗每隔一針而共編織。

實例1

使用精煉C4烯烴作為入料原料

至實驗單元：	38% iB入	
	低iB	總烯烴
甲烷	0.02	0.00
乙烷	0.00	0.00
乙烯	0.00	0.00
丙烷	0.77	0.41
丙烯	0.14	0.16
丙炔	0.02	0.00

I272301

丙二烯	0.01	0.02
異丁烷	23.91	47.50
異丁烯	0.90	15.90
1-丁烯	20.02	10.49
1,3-丁二烯	0.02	0.19
正丁烷	22.63	10.79
反-2-丁烯	18.05	7.93
2,2-二甲基丙烷	0.09	0.00
1-丁炔	0.00	0.01
間環丙烷	0.03	0.03
順-2-丁烯	12.09	5.43
1,2-丁二烯	0.00	0.01
3M-1-丁烯	0.26	0.04
異戊烷	0.98	0.02
1-戊烷	0.06	0.82
2M-1-丁烯	0.01	0.01
正戊烷	0.01	0.03
反-2-戊烯	0.00	0.08
順-2-戊烯	0.00	0.00
反-3-戊二烯	0.00	0.08
順-1,3-戊二烯	0.00	0.00
未知部分	0.01	0.08
	100.00	100.00

溴的數量	<1	<1	<1	<1
總硫 ppm	<10	<10	<10	<10
總 % TM	61.05	67.66	71.12	71.01
TM C8/DM C8 (比值)	4.39	4.95	5.27	5.38
TM C9/DM C9 (比值)	8.85	4.19	10.08	15.57

一般排氣分析

	wt%
氫	0.000
氧	0.124
氮	3.877
甲烷	0.019
一氧化碳	0.000
二氧化碳	0.000
乙烷	0.000
乙烯	0.000
乙炔	0.000
丙烷	1.066
丙烯	0.000
丙二烯	0.000
異丁烷	81.233
異丁烯	0.021
1-丁烯	0.000
1,3-丁二烯	0.031

正 丁 烷	3.398
反 -2- 丁 烯	0.000
間 環 丙 烷	0.000
順 -2- 丁 烯	0.000
異 戊 烷	0.968
1- 戊 烯	0.000
正 戊 烷	0.000
C5+	0.391

實 例 2

異 丁 烯 (iB) 在 烷 的 效 果

品 質

	實 驗 1		
	100%iB	38%iB	低 iB
iC5	3.66	3.97	2.78
2,3-dmb	3.60	3.56	3.02
C6	1.42	0.52	1.15
2,2,3-tmb	0.40	0.23	0.19
C7	5.27	5.08	4.35
TM C8	50.79	56.95	66.93
DM C8	11.77	12.64	12.44
TM C9	6.07	4.22	2.74
DM C9	0.58	0.45	0.18
TM C10	2.06	1.33	0.64
UNK C10	1.14	0.67	0.29

TM C11	2.54	1.28	0.71
UNK C11	1.00	0.00	0.00
C12	8.30	8.99	4.60
C13	0.07	0.00	0.00
C14	0.28	0.14	0.00
C15	0.12	0.00	0.00
HV'S	0.38	0.00	0.00
UNK	0.54	0.00	0.00
sum	100.00	100.00	100.00
Av MW	119.1	117.3	114.9
溴的數量	~1	<1	<1
總硫 ppm	<10	<10	<10
總% TM	61.46	63.77	71.12
TM C8/DM C8	4.31	4.51	5.27
TM C9/DM C9	10.51	9.34	10.08

實例3

丙烯+iC4烷化作用

樣品點	產物
丙烷	0.01
異丁烷	9.25
正丁烷	0.32
異戊烷	0.97
正戊烷	0.00
2,3-二甲基丁烷	2.07

I272301

2 甲基 戊 烷	0.30
3 甲基 戊 烷	0.14
正 己 烷	0.00
2,4-二 甲 基 戊 烷	15.59
2,2,3-三 甲 基 丁 烷	0.04
3,3-二 甲 基 戊 烷	0.01
環 己 烷	0.00
2 甲 基 己 烷	0.34
2,3-二 甲 基 戊 烷	48.97
1,1-二 甲 基 環 戊 烷	0.00
3 甲 基 己 烷	0.35
2,2,4-三 甲 基 戊 烷	3.42
正 庚 烷	0.00
2,5-二 甲 基 己 烷	0.37
2,4-二 甲 基 己 烷	0.56
2,3,4-三 甲 基 戊 烷	1.52
2,3,3-三 甲 基 戊 烷	1.21
2,3-二 甲 基 己 烷	0.64
2,2,5-三 甲 基 己 烷	0.68
2,3,4-三 甲 基 己 烷	0.13
2,2-二 甲 基 庚 烷	0.01
2,4-二 甲 基 庚 烷	0.03
2,6-二 甲 基 庚 烷	0.03
2,2,4-三 甲 基 庚 烷	1.83

I272301

3,3,5-三甲基庚烷	1.70
2,3,6-三甲基庚烷	1.16
2,3,5-三甲基庚烷	0.16
三甲基庚烷	1.00
2,2,6-三甲基辛烷	2.32
C8s	0.20
C9s	0.20
C10s	0.98
C11s	1.62
C12s	1.73
C13s	0.09
C14s	0.05
C15s	0.01
未知物	0.01
重質物	0.00
	100.00

實例 4

異丙烷+戊烯 1

烷化產物

	Wt%
C5	5.03
2,3-二甲基丁烷	0.74
C6	0.35
DM C7	1.14

I272301

C7	0.17
TM C8	22.26
DM C8	3.70
TM C9	52.40
DM C9	6.72
TM C10	1.51
UNK C10	0.56
TM C11	0.16
UNK C11	0.38
C12	3.68
C13	0.33
C14	0.11
C15	0.08
HV'S	0.03
UNK	0.63
	100.00
平均 MW	123.2
預期 MW	128
入料烯烴#/小時	0.25
烷化產物#/小時	0.47

實例 5

由 C4 而來之低聚合作用產物

入料具有在總烯烴中之 38%iB

(此產物接著做為至實驗烷化單元的烯烴入料)

異丁烷	48.8
異丁烯+1-丁烯	1.6
正丁烷	11.2
反-2-丁烯	14.3
順-2-丁烯	6.5
異戊烷	1.0
反-2-戊烯	0.1
未知物	1.5
2,4,4-三甲基-1-戊烯	4.7
2,4,4-三甲基-2-戊烯	1.3
其他C8	3.4
C12族	4.4
C16族	1.2
	100.0

在烷化產物上之低聚合作用效果

使用C4入料，且iB=烯烴的38%

	之前	之後
iC5	3.97	2.39
2,3-二甲基丁烷	3.56	2.87
C6	0.52	1.17
2,2,3-三甲基丁烷	0.23	0.20
C7	5.08	4.95
TM C8	56.95	58.34
DM C8	12.64	12.80

I272301

TM C9	4.22	4.15
DM C9	0.45	0.35
TM C10	1.33	1.29
UNK C10	0.67	0.57
TM C11	1.28	1.41
UNK C11	0.00	0.00
C12	8.99	9.41
C13	0.00	0.00
C14	0.14	0.11
C15	0.00	0.00
HV'S	0.00	0.00
UNK	0.00	0.00
sum	100.00	100.00
平均MW	117.3	118.3
溴的數目	<1	<1
總共的硫ppm	<10	<10
總%TM	63.77	65.19
TM C8/DM C8	4.51	4.56
TM C9/DM C9	9.34	11.75
操作條件		
烯烴入-lbs/hr	.25	.25
烷出-lbs/hr	.53	.53
Rxn 溫度出-F	52.0	52.2
Rxn Psig出	12.2	11.8

DP-Psi	~1	~1
再循環速率		
酸相 -L/min	1.0	1.0
HC相 -L/min	2.6	2.6
%	69	67
HC再循環中之iC4		
填充類型	2	2
填充高度，呎	15	15
填充密度 lbs/ft ³	7	7

實例 6

從異丁烯+異丁烷的烷化品質

或是iB+iC4之低聚合物

	iB	DIB	TIB+
iC5	3.66	3.97	3.41
2,3-二甲基丁烷	3.60	3.70	3.18
C6	1.42	1.36	1.53
2,2,3-三甲基丁烷	0.40	0.38	0.27
C7	5.27	4.96	6.39
TM C8	50.79	47.93	38.35
DM C8	11.77	8.92	12.91
TM C9	6.07	6.60	10.31
DM C9	0.58	0.81	1.10
TM C10	2.06	3.09	3.29
UNK C10	1.14	1.18	1.35

I272301

TM C11	2.54	2.53	2.72
UNK C11	1.00	1.79	0.00
C12	8.30	10.51	14.97
C13	0.07	0.31	0.07
C14	0.28	1.47	0.14
C15	0.12	0.29	0.00
HV'S	0.38	0.19	0.00
UNK	0.54	0.01	0.00
Sum	100.00	100.00	100.00
平均 MW	119.1	122.1	122.9
溴的數目	~1	~1	~1
總共的硫 ppm	<10	<10	<10
總 % TM	61.46	60.15	54.67
TM C8/DM C8	4.31	5.37	2.97
TM C9/DM C9	10.51	8.15	9.37
操作條件：			
入料烯烴	iB	DIB	TIB+
烯烴入-lbs/hr	0.25	0.40	0.25
烷出-lbs/hr	0.49	0.78	0.48
Rxn 溫度出-F	52	51.6	51.7
Rxn psig出	13	13.5	5.7
DP-psi	2.5	1.1	~1
再循環速率：			
酸相-L/min	0.8	0.5	1.0

HC相 -L/min	1.8	1.4	3.0
%	73	76	45
HC再循環中之iC4			
填充類型	1	1	2
填充高度，呎	10	10	15
填充密度 lbs/ft ³	6	6	7

實例 7

預期 vs. 實際烷化產物的MW及與不同烯烴之攝入iC4莫耳數 (例如，理論1莫耳C6烯烴應該與1莫耳iC4反應以形成C10烷；MW=142)結果指出去聚合作用產生更多及更低MW，且與另外之iC4結合的烯烴。

烯烴	每莫耳入料烯烴所攝 入之iC4莫耳數		平均的產物MW	
	預期	實際	預期	實際
己烯-1	1.0	1.2	142	129
辛烯-1	1.0	1.4	170	135
二異丁烯	1.0	1.8	170	122
三異丁烯+	1.0	2.6	226	123

實例 8

異丁烷+戊烯1

烷化產物

Wt%	
iC5	5.03

I272301

2,3-二甲基丁烷	0.74
C6	0.35
DM C7	1.14
C7	0.17
TM C8	22.26
DM C8	3.70
TM C9	52.40
DM C9	6.72
TM C10	1.51
UNK C10	0.56
TM C11	0.16
UNK C11	0.38
C12	3.68
C13	0.33
C14	0.11
C15	0.08
HV'S	0.03
UNK	0.63
	100.00
平均 MW	123.2
預期 MW	128
入料烯烴#/hr	0.25
烷作產物#/hr	0.47

【圖式簡單說明】

圖1為在脈衝流動及滴流中之質量傳送係數以圖形之形式的。

圖2為在一填充反應器中微差壓力對輕液體之福祿數及蒸氣雷諾數之乘積的圖。

圖3為當使用一個三相(氣/液/液)系統時，由脈衝流動造成之壓力偏差與整個壓降之比值相對於整個壓降。

圖4為本發明裝置之第一方向的圖式表示，於該裝置中本發明烷化作用方法可以進行。

【圖式代表符號說明】

10	反應器
30	散器篩網
12, 14, 16a, 16b, 16c, 18, 22, 24, 26, 28, 34, 36, 38, 48, 50, 52, 56, 58	管線
30	傾析器
46	酸相
42	烴相
44	蒸氣相
20	蒸餾柱
32	頂端

伍、中文發明摘要：

本發明係揭示一種操作多相下向流反應器以便引導脈衝流動轄域的方法。該脈衝可以藉由增加氣體流速同時維持液體流速引發，直到壓力降到足夠引發該脈衝流動即完成。該方法在以不銹鋼/聚丙烯篩網填充之反應器中，烯烴的硫酸催化烷化作用上特別有用。

陸、英文發明摘要：

A method of operating a multi-phase downflow reactor so as to induce a pulsing flow regime is disclosed. The pulse may be induced by increasing the gas rate while maintaining the liquid rate until a pressure drop sufficient to induce the pulse flow is achieved. The method is particularly useful in the sulfuric acid catalyzed alkylation of olefins in a reactor packed with a stainless steel/polypropylene mesh.

拾壹、圖式：

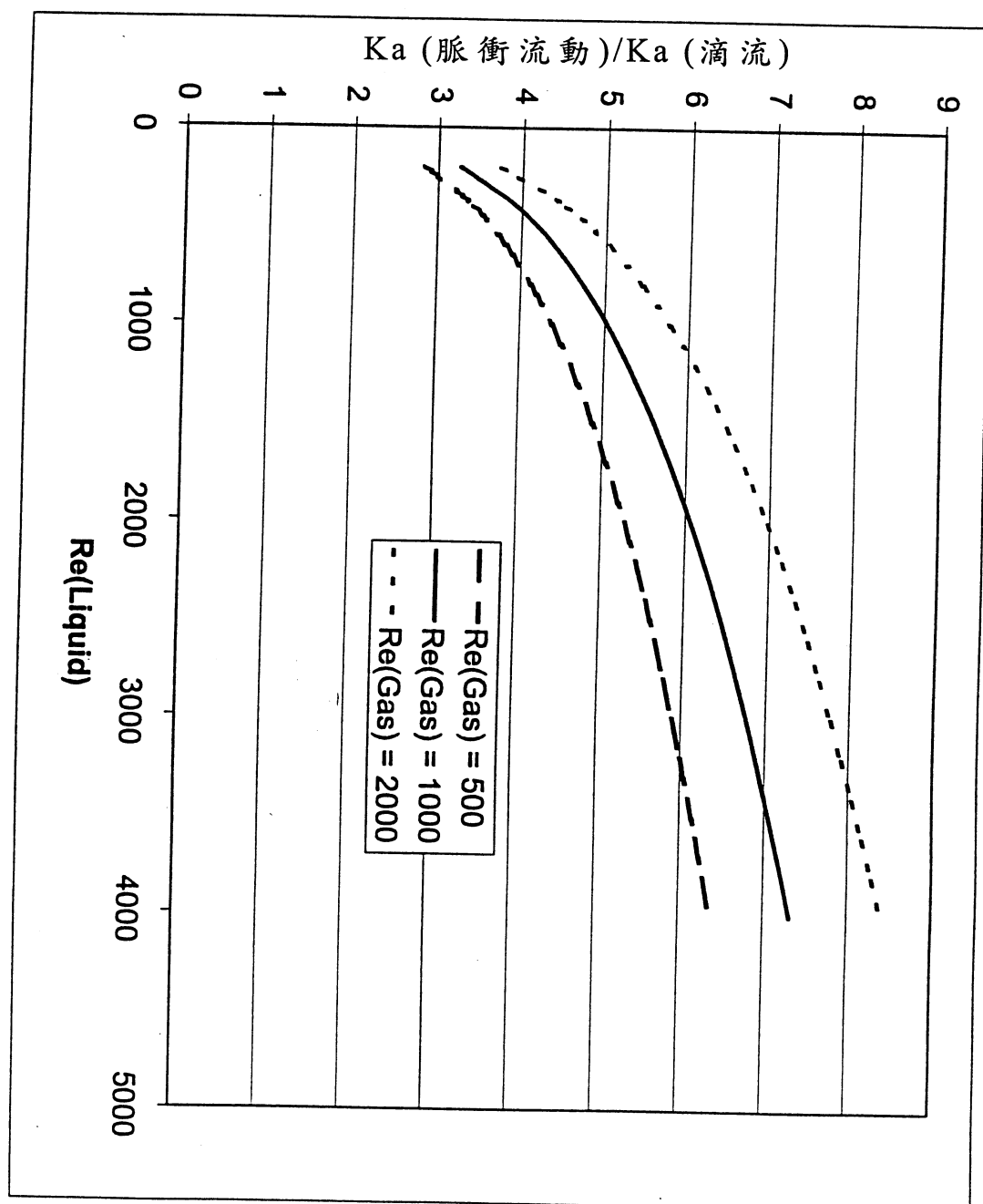


圖 1

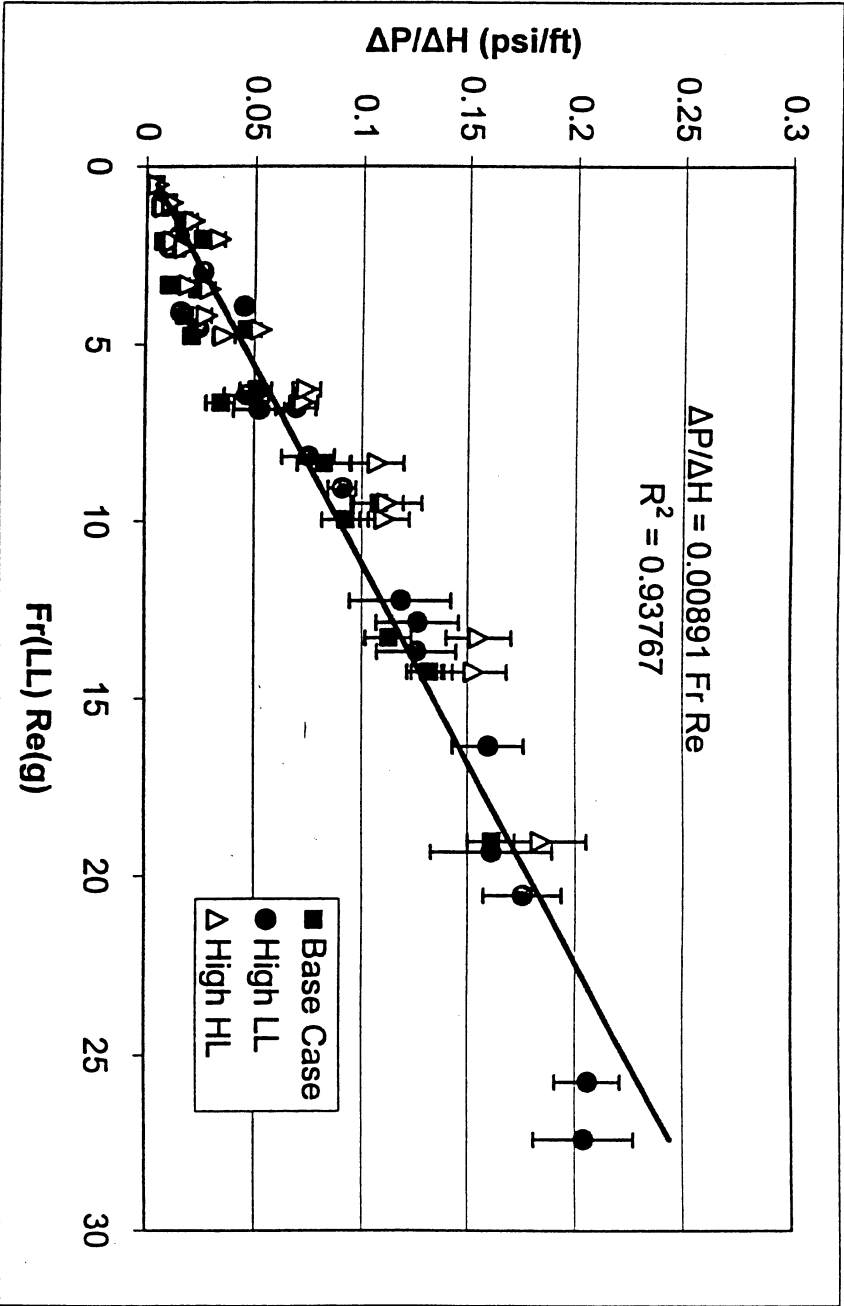


圖 2

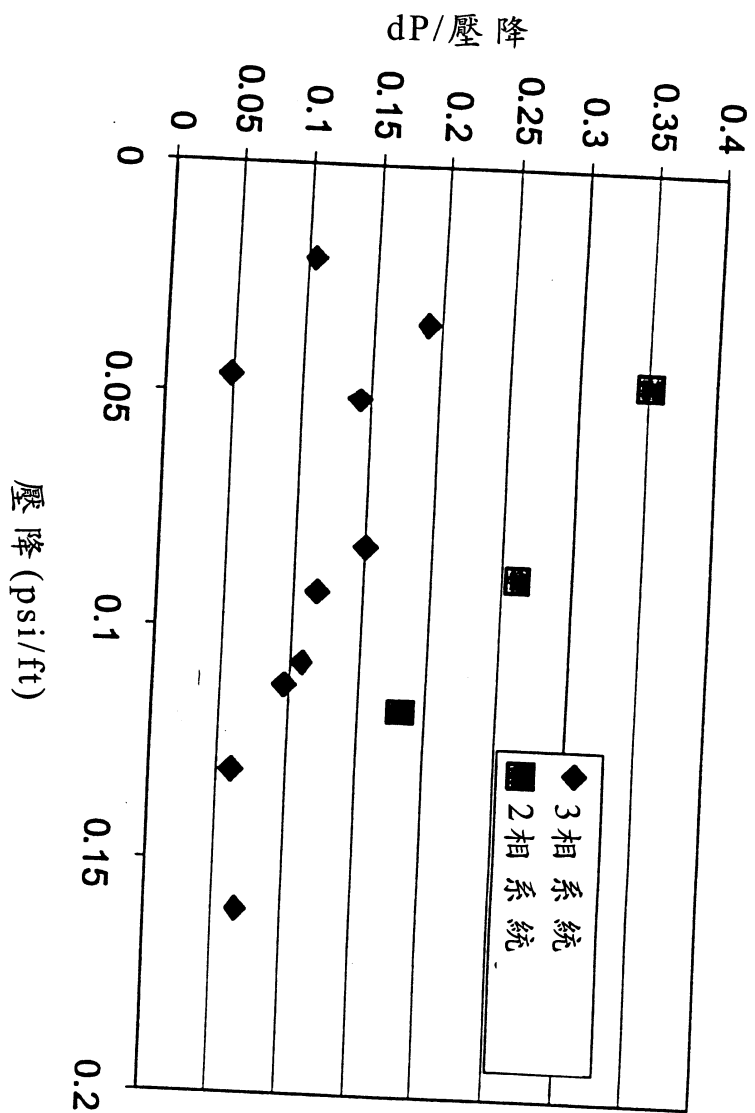


圖 3

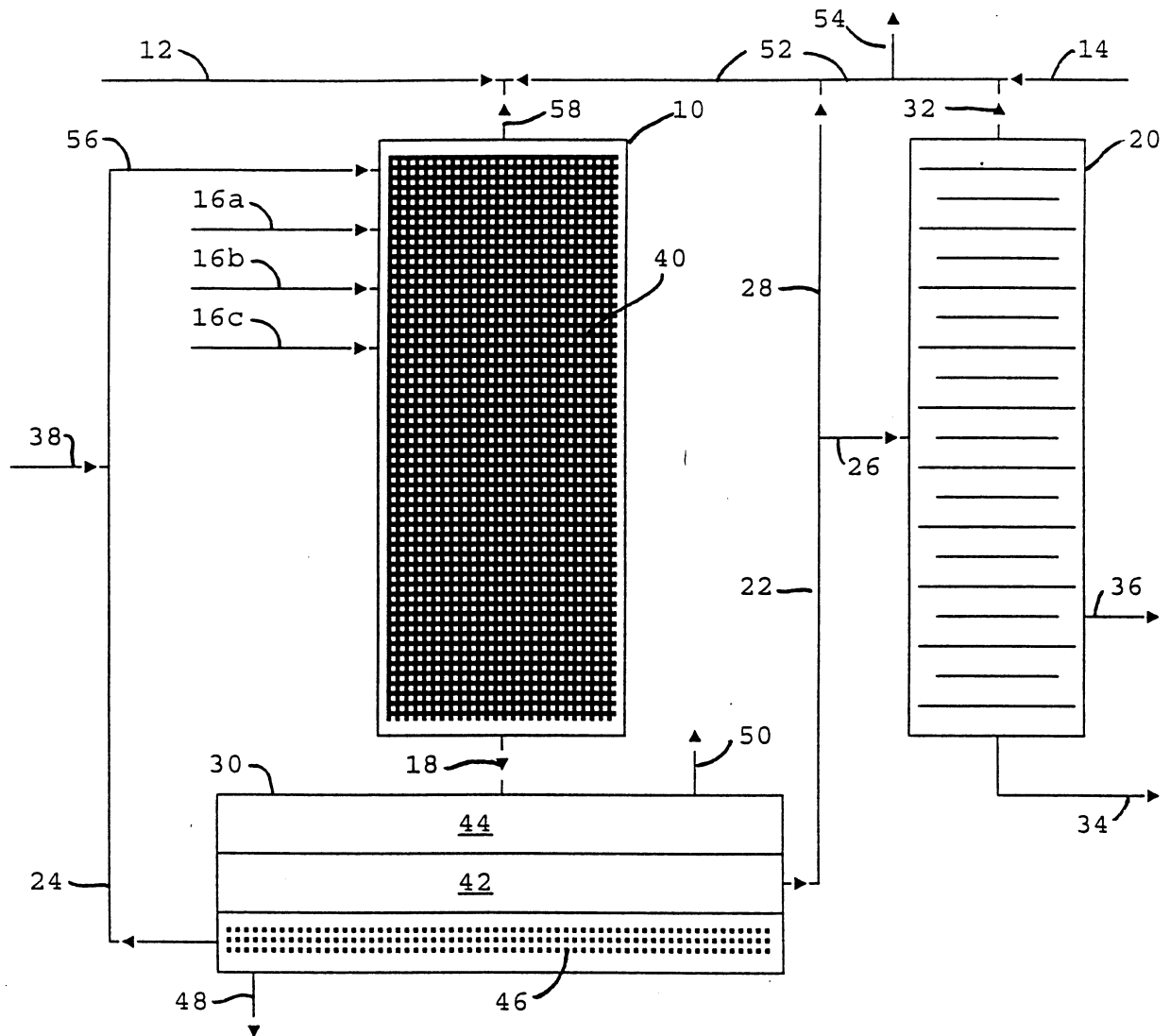


圖 4

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無元件代表符號)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本申請案聲明於08/21/01提出之臨時申請案60/313,987，於09/19/01提出之臨時申請案60/323,227，及於11/30/01提出之臨時申請案60/334,560之優點。

本發明係關於多相反應作用，其中使用了一水壓轄域，其提供一脈衝作用，以產生較大之混合及相關介面質量傳送及熱傳送。藉由在一向下流反應器方法中獲得一所欲蒸氣及液體質量通量，可以引導流體脈衝。

【先前技術】

脈衝流動轄域在關於滴流床反應器中已經被研究過。一般而言，滴流床反應器係指一固體粒子充填向下流反應器，其在該滴流或是氣體連續轄域下操作。稱為拜克圖(Baker plot)的一水壓對映圖常被使用以指出所欲獲得指定的水壓轄域所需要之質量通量(即，滴流，脈衝，氣泡流動)。Weekman, V. W., Jr., 及 J. E. Myers, “填充床中同相氣-液流之流體-流動特性”，AIChE期刊，10, 951 (1964)，提供在一填充床中所發現的各種水壓轄域之對映圖。這些脈衝在該反應器系統中產生紊流混合並提供一較高程度的質量及熱交換，不是一般傾向於在水壓區稱之為滴流中操作之商業反應器。

在一混合相反應器中之脈衝流動定義成水壓區，其中物料的液態連續塊狀波動向反應器下方移動。在每一波動之間是被考慮為氣體連續之流動區。該脈衝是不連續的物料

器體積之比值)，及

D_{ml} 為氣體之分子擴散係數

此在圖 1 中以圖形表示，其中脈衝流動質量傳送係數對滴流床質量傳送係數之比值表示會與液體或氣體之雷諾數一起增加。不是液體就是氣體之雷諾數與流速是直接成比例，其他之變數(反應器直徑，成分密度及黏度)則為固定。

Schuster 等人在美國專利第 4,288,640 中確認了在拜克圖中之一窄轄域，其中熱傳送優勢發生在當增加液體及氣體質量通量並接近滴流時。此操作區稱為過渡流。過渡流表示在滴流及脈衝流動間質量通量之一狹小區域。此區域基本上是分離脈衝流動及滴流，在流動對映圖的過渡線上，其位在於液體流中之小改變會造成在通過床之微差壓降上相當大的改變的點上。Schuster 等人列出在滴流床操作期間所獲得二倍 $\Delta P/L$ 的 $\Delta P/L$ 範圍並且將脈衝流動特徵化成為在通過反應器之壓差上之波動發生並且該壓力與脈衝有相同頻率而波動。然而，已為人所知的是脈衝轄域延伸遠超過兩倍滴流的微差壓降變化。

試驗及商業規模反應器的氣體對液體通量圖在“滴流床反應器”，Charles Satterfield, AIChE Journal, Vol. 21, No. 2，3 月，1975，第 209-228 頁中表示。作者觀察到試驗規模反應器之操作區是在滴流轄域；然而，一些商業用反應器是在脈衝區操作。此建議在放大至商業規模期間，一些商業反應器是不慎地設計成在脈衝區下操作，因為當下，在脈衝模式下進行被視為會造成在填充床中有不欲之水壓不穩

徑之乘積的平方根。給定值之誤差桿為資料是因為資料是在脈衝流動轄域中取得。如所示，所有超越 $Fr(LL)Re(g)=5$ 的點是在脈衝轄域中。此相等於由誘導脈衝流動的填充物所產生大約0.06 psi/ft壓力降，。

使用三相(蒸氣/液體/液體)系統之獨特特徵為質量通量可以調整，其中只有一液相是實質上在脈衝轄域中操作。當相較於一較低黏度流體時(例如己醇或是異丁醇)，利用較高黏度之流體(例如隆佛蘭或是硫酸)時，已發現為了在一固定氣體通量下獲得脈衝流動，液體質量通量將必須被增加。當使用不同黏度之液體時，已發現會有一控制流體強迫脈衝(即較低的黏度流體)。一低黏度流體及一高黏度流體之組合考量到其中一液體本質上在脈衝流動中操作而另一個在滴流中之操作。此類型的操作是有用的，因為其提供與脈衝流體相關的良好混合但限制了由脈衝造成之壓力搖擺，因為由第二黏度液相所抑制。此在圖3中以圖形方式描述，其中壓力偏差對總壓降的比值是針對總壓降而繪製。

本發明脈衝系統可使用在異烷烴與烯烴或是烯烴先質的烷化作用之方法中，該系統包括將一包括酸觸媒的流體系統，異烷及烯烴在並流中，較佳地下向流至反應區中接觸，與本發明系統在將異烷烴與該烯烴反應以產生烷類產物之溫度及壓力的條件下接觸。較佳地，該流體系統包括一液體並且在反應區中維持在大約其沸點之下。該烯烴先質為一或是多個異丙烯之第三烯烴的低聚合物，例如二聚物或三聚物等等或是一對應於該低聚合物之物料。

第三烯烴的低聚合物與異烷的反應是以具有低聚合物的成份的第三烯烴之莫耳基礎下，而不是以低聚合物。該烷類產物符合第三烯烴與異烷之反應。

為了說明的目的而不是限制該方法，一般相信，代替在低聚合物及異烷之間所預期之反應，低聚合物是裂解成其烯烴成分，該烯烴成分與異烷是在莫耳基礎下反應：

- 1) 二異丁烯+2異丁烷→2異辛烷(2,2,4-三甲基丙戊烷)
- 2) 三異丁烯+3異丁烷→3異辛烷(2,2,4-三甲基丙戊烷)

一般的看法為1)之產物將是C₁₂烷並且2)之產物將是C₁₆烷，其中反應1)及2)之產物相同並且不易從反應的一般冷酸烷化作用產物分別：

- 3) 二丁烯-2+2異丁烷→2異辛烷
- 4) 二丁烯-2+2異丁烷→2異辛烷

本發明優點為雖然酸烷化作用為相當放熱的並需要實質的冷凍作用以維持反應溫度在最佳範圍中以防止副反應，本發明低聚合物與異烷之反應產生相同產率之烷類需要較少的冷凍作用而使得該方法在相同的有用產物產率下較便宜。

產生低聚合物之一特別方法為在一觸媒蒸餾下進行，例如，之前用以產生MTBE的單元可以輕易地被轉換以生產低聚合物僅藉由改變至反應器之入料，因為相同的觸媒可進行此兩種反應。

較佳地，該低聚合物包括C₈至C₁₆烯烴，對應於從C₃至C₅烯烴製備的低聚合物。在一較佳具體實施例中，該低聚合物具有6至16個碳原子並且對應於從C₄至C₅烯烴製備的低

有另外優點，在總反應上較少放熱，需要較少的冷凍作用並且，因此，對烷化作用而言是一較低能量成本的。

該低聚合作用方法產生一反應熱，其不並需要如在冷酸方法中移除熱的大小。實事上，當低聚合作用在一觸媒蒸餾類型的反應中進行時，該反應熱是以沸騰移除，其在此類型之反應中為較低的沸騰單烯烴及從低聚合物中分離之烷類。因此，即使有在低聚合作用中產生之熱，其對汽油之生產並無不造成成本因為其使用在分餾中，並且烷化作用單元的操作成本藉由使用低聚合物代替一些或所有的一般短鏈烯烴而降低。

在本發明烷化作用方法的一較佳具體實施例中，一包含正及第三烯烴之輕石油腦流是與一酸樹脂觸媒接觸，在低聚合作用條件下而優先地將一部分之第三烯烴與其自身反應以形成低聚合物，並且與異烷一起將該低聚合物送至烷化作用區，在有一酸烷化作用觸媒的出現下以產生一烷化產物，其包括該第三烯烴及該異烷之烷類。

低聚合作用可以在有酸陽離子樹脂觸媒的出現下於部分液相中進行，不是在直接通過類型之反應就是在一具有蒸氣及液相兩者以及一同向流反應/分餾之觸媒性蒸餾反應。較佳地，入料為C₄-C₅，C₄或是C₅輕油腦段。第三烯烴可以包括異丁烯，及異戊烯並且相較於正烯烴異構物是更具活性而且是優先低聚合的。該主要低聚合物產生為二聚物及三聚物。該異烷較佳地包括異丁烷，異戊烷或是其混合物。

當使用一直接通過反應器時，如揭示在美國專利第 4,313,016 號；第 4,540,839 號；第 5,003,124 號；第 6,335,473 號中，整個流出物包括低聚合物，正烯烴及異烷，其可以送入至一酸烷化作用反應中。該正烷在本發明烷化作用中的條件下為惰性的。在烷化作用條件下，該異烷與正烯烴反應而形成烷類產物。本發明方法之結果暗示低聚合物為被分離或是以某一方法使得其成分烯烴可以與異烷進行反應。因此，該反應將產生：

- 1) 異丁烯低聚合物+異丁烷→異辛烷；
- 2) 異丁烯低聚合物+異戊烷→支鏈 C₉ 烷；
- 3) 異戊烯低聚合物+異丁烷→支鏈 C₉ 烷；
- 4) 異戊烯低聚合物+異戊烷→支鏈 C₁₀ 烷；

其中已預期反應 1) 將產生至少或是大部份為 C₁₂ 的烷，反應 2) 將產生至少或大部份 C₁₃ 的烷，反應 3) 將產生至少或大部份 C₁₄ 的烷，並且反應 4) 將產生至少或大部份 C₁₅ 的烷。

當使用一觸媒蒸餾反應例如揭示在美國專利第 4,242,530 號或是第 4,375,576 號中在低聚合作用中，該低聚合物藉由並流分餾而從反應產物中之較低沸點的正烯烴及烷中被分離。該流，正烯烴及烷(頂端)而低聚合物(底部)，可以統一或是各自的送入至烷化作用中或是可以各別地使用，至少低聚合物是被送入至烷化作用中。

本發明提供一改進的接觸裝置並且進行生產及分離烷類產物，使用硫酸作為觸媒。此相同或是相似裝置也可以與其他之酸或是酸混合物使用。

本發明方法較佳地使用向下流反應器，其填充了接觸內部物或是填充物料(其可為惰性或是觸媒性)通過其在系統沸點下傳送一硫酸，烴溶劑及反應物之並流多相混合物。該系統包括一烴相及一酸/烴乳狀物相。一明顯量的硫酸滯留在填充物中。反應作用相信是發生在向下行的烴相及散佈在填充物中的硫酸中。烯烴連續地溶解至酸相中並且烷類產物連續地萃取至烴相中。調整壓力及烴組成物控制了沸點溫度。該反應器優先地以蒸氣連續操作但也可以操作在液體連續。該壓力優先地是在反應器之頂端較高於底部。

調整流速及蒸發度控制通過反應器之壓降，例如在 0 及 4 psia 的通過該反應器總壓力降。多個烯烴注入方式較佳。填充物之類型由於酸相之留存也影響壓降。在分餾之前的產物混合物是較佳的循環溶劑。該酸乳化液快速地從烴液體中分離並且一般在底部相分離器中是以只有數分鐘停留時間而再循環。因為該產物本質上是快速的從酸相(乳化液)中萃取，使用在一般硫酸烷作方法中之反應及/或乳化液促進劑可以被加入而沒有一般破壞乳化液之考量。該方法可以被敘述成烴連續而相反於酸連續。

利用本發明方法進行烷化作用之烴原料是在包含有效量的烯及異烷起始物料，其足夠形成烷類產物，的連續烴相中被提供至反應區。在總反應器入料中該烯烴：異烷烴莫耳比應該是在從大約 1：1.5 至大約 1：30，並且較佳地從大約 1：5 至大約 1：15。較低的烯烴：異烷烴比值也可以使用。

烯烴成份應該較佳地包含 2 至 16 個碳原子並且異烷烴成

分應該較佳地包含4至12個碳原子。適當的異烷烴之代表性實例包括異丙烷，異戊烷，3-甲基己烷，2-甲基己烷，2,3-二甲基丁烷及2,4-二甲基己烷。適當的烯烴之代表性實例包括丁烯-2，異丁烯，丁烯-1，丙烯，戊烯，乙烯，己烯，辛烯，及己烯，只是要去列舉一些並且如上所述可以是這此烯烴之低聚合物。

在流體方法中，本系統使用氫氟或是硫酸觸媒，在相當低溫的條件下。例如，該硫酸烴作反應對溫度是特別敏感的，而低溫是較受偏好為了將烯烴聚合作用之副反應降至最低。石油精煉技術偏好烷化作用超過聚合作用因為每一可用之輕鏈烯烴中較大量的較高辛烷類產物可以被產生。在經這些液體酸催化之烷化作用方法中之酸強度是較佳地維持在以重量計88至94%，使用連續添加新鮮酸及連續取回已使用之酸。其他的酸例如固體磷酸可以被使用，利用在填充物料中或上面載入觸媒。

較佳地，本發明之方法應該併入送入至反應器頂端之相對量之酸及烴，以體積比從大約0.01：1至2：1，並且更較佳地在從大約0.05：1至大約0.5：1的範圍之比例。在本發明之最佳具體實施例中，酸對烴之比值應該是從大約0.1：1至大約0.3：1之範圍。

此外，酸分散至反應區中應該發生同時維持反應器桶槽在從大約0°F至大約200°F範圍之溫度下，並且更較佳地從大約35°F至大約130°F。相同地，反應器桶槽的壓力應該是維持在從大約0.5 ATM至大約50 ATM範圍的程度下，並且更

較佳地從大約0.5 ATM至大約20 ATM。最佳地，反應器溫度應該是維持在從40°F至大約110°F的範圍中並且該反應器壓力應該是維持在從大約0.5 ATM至大約5 ATM之範圍中。

一般而言，使用在本發明方法中特別的操作條件將視所進行之特定烷化作用反應程度而定。方法條件例如溫度，壓力及，空間速度以及反應物之莫耳比例將影響所產生之烷類產物之特質並且可以根據熟知技藝者已知之參數而調整。

在本發明反應系統的沸點下操作之優點為會有一些蒸發作用，其協助將反應熱消除並且使得進來的物料之溫度較接近於離料該反應器之物料的溫度，如同在一恒溫反應中。

一旦烷化作用反應進行完成，該反應混合物傳送至一適當的分離桶槽中，其中包含烷類產物及任何未反應反應物之該煙相從酸中分離。因為煙相的一般密度為從大約0.6 g/cc至大約0.8 g/cc之範圍並且因為酸的密度一般落在大約0.9 g/cc至大約2.0 g/cc之範圍中，該兩相輕易地由一般重力沉降槽分離。適當的重力分離器包括傾析器。流體旋風器，其利用密度差異，也適用。

一烷化作用之具體實施例在圖4中表示，其為一經簡化的裝置及方法流動的圖示。該種項目如閥，再沸器，泵，等等，已被略過。

反應器10表示包含一分散器篩網40。本發明之分散器達成在反應器中流體或是經流體化物料的徑向分散。至反應器的入料包括一通過管線52，經由管線12入料之烯烴，例如正丁烯及經由管線14入料之異烷烴(例如，異丁烷)。較佳

地一部份之烯烴是順著管線 16a，16b 及 16c 而送入反應器中。一液態酸觸媒例如 H_2SO_4 是經由管線 56 而送入而且補充酸可以經由管線 38 而提供。該烴反應物經由管線 58 被送入反應器，該反應器較佳地為一般圓筒形柱，並且由適當的分散裝置(未表示)至分散器篩網 40，例如，共編織線及纖維玻璃篩網。

該烴反應物及非活性烴(例如正丁烷)在烷化作用進行時與酸觸媒密切的接觸。該反應為放熱性。該壓力及反應物之量被調整以保持該系統成份是在沸點但部份是在液相，當系統成分通過向下流經反應器時以混合氣/液相方式並且經由管線 18 出去到達傾析器 30 中。在該傾析器中，系統成分分離成一包含觸媒的酸相 46，一包含烷類，未反應烯烴及未反應異烷烴，以及非活性烴之烴相 42，而一可能包含每一成分及任何較輕的烴成分之一些的蒸氣相 44，該蒸氣相從系統中經由管線 50 移除而更進一步的適當處理。

大部分的酸相是經由管線 24 及 56 而再循環至反應器中。補充酸可以經由管線 38 而加入並且堆積已使用之酸，其經由管線 48 移除。

烴液相是經由管線 22 移除，而一部分經由管線 28 而再循環至反應器之頂端。烴相的殘餘部份經由管線 26 而被送入蒸餾塔 20，在該處其被分餾。正丁烷，如果出現在入料中，可以經由管線 36 移除並且烷類產物經由管線 34 移除。該頂端 32 主要為未反應異烷，其經由管線 52 而再循環至反應器 10 之頂端。

異烷烴+烯烴之烷化作用的實驗設定

在下面的實例中，實驗室反應器為15呎高，1.5英吋直徑。其填充不同量及類型之填充物料。 H_2SO_4 存量為大約1公升，視所使用之填充物之滯留而定。surge reservoir為大約3公升並且將所有的酸加液體烴從底部傳送出去以單一泵去循環兩相混合物。入料在反應器頂端被導入與再循環混合物一起向下流。蒸氣由於反應熱加上周遭熱增益而產生並且協助強迫液體向下通過填充物以產生較佳的紊流及混合。大部分的蒸氣在反應器出口後方凝結。未凝結蒸氣及液體烴產物通過酸的抗進料器接著通過背壓調節器至抗異丁烷器。質量流量計使用在入流並且一都卜勒儀測量循環速率。來自抗異丁烷器之液體產物被稱重。然而，排出流速經推測為在入料測量的質量流量及出去秤重液體產物間的差值。GC分析所有烴產物，包括排出。使用滴定進行經使用酸之測定。

操作

在下列實例中，實驗單元將烴及酸在出現的烴之沸點下循環向下流。壓力及溫度讀數利用電子式方式記錄。該反應器出口溫度及壓力用來計算在再循環烴中的 $i\text{C}_4$ 之量，使用一 $i\text{C}_4$ /烷類瞬間計算。

將產物液體及蒸氣兩者傳送至抗異丁烷器之一背壓調節器維持壓力。小量的 N_2 可以使用主要是防止酸逆行向上至入料管線。然而，太多的 N_2 將造成在產物的品質上降低，由於稀釋了在蒸氣相中活性異烷烴的緣故。

精煉所產生烷類與實驗單元結果之比較，使用相似的低iB C4入料

	工廠 A	工廠 B	實驗 1	實驗 2
iC5	6.27	2.70	2.51	2.78
2,3-dmb	4.05	2.84	2.80	3.02
C6	1.63	1.19	1.00	1.15
2,2,3-dmb	0.20	0.17	0.18	0.19
C7	7.17	5.55	4.35	4.35
TM C8	53.88	61.76	66.84	66.93
DM C8	12.27	12.47	12.69	12.44
TM C9	5.04	4.22	2.89	2.74
DM C9	0.57	1.01	0.29	0.18
TM C10	1.14	0.91	0.70	0.64
UNK C10	0.51	0.54	0.29	0.29
TM C11	0.99	0.77	0.69	0.71
UNK C11	1.09	0.02	0.00	0.00
C12	4.37	1.71	4.72	4.60
C13	0.00	1.58	0.00	0.00
C14	0.03	1.57	0.05	0.00
C15	0.00	0.13	0.00	0.00
HV'S	0.05	0.04	0.00	0.00
UNK	0.74	0.83	0.00	0.00
sum	100.00	100.00	100.00	100.00
Av MW	113.4	116.0	114.9	114.6

拾、申請專利範圍：

1. 一種操作多相向下流反應器之方法，包括在包括具有空隙大於 50 體積 % 之接觸結構的填充物中誘導脈衝流動轄域之液體及蒸氣流之條件。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該空隙為高達大約 99 體積 % 的開放空隙。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該接觸結構由惰性物料所組成。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該接觸結構由觸媒物料所組成。
5. 一種操作三相填充床反應器之方法，其包括增加液體及蒸氣速率直到脈衝流動被誘導。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該反應器以線篩網物料填充，該物料包括不銹鋼線以及與聚丙烯互交機織。
7. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中調整該液體及蒸氣速率以產生通過該反應器時有至少 0.06 磅每平方英吋每呎充填物的壓降。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中調整該液體及蒸氣速率以產生通過該反應器的總壓降介於 0 和 4 psia 之間。
9. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該三相包括：
 - (a) 一線篩網物料，其包括不銹鋼線並且與聚丙烯交互機織；
 - (b) 與液體烯烴混合之液體硫酸；
 - (c) 及蒸氣烷。

10. 一種操作多相向下流反應器之方法以誘導脈衝流動轄域，其包括增加氣體速率同時維持液體速率直到足夠誘導該脈衝流動之壓降到達。
11. 一種在硫酸烷化作用中產生烷類之方法，其包括將至少部分為氣體狀態之由烯烴，烯烴先質或是其混合物及異烷的烴成分送入至向下流反應器中，其係在以固定速率送入之液體硫酸及內部靜態混合系統存在下進行，其中增加該烯烴，烯烴先質或是混合物的入料速率直到足夠誘導該脈衝流動之壓降到達。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該內部靜態混合系統具有分散器，其中該分散器包括篩網，其具有多絲狀成分或是與多絲狀成分交互機織之膨脹金屬，該多絲狀係選自於惰性聚合物，觸媒聚合物，觸媒金屬或是其混合物。
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中調整該液體及蒸氣速率以產生通過該反應器時至少0.06磅每平方吋每呎填充物的壓降。
14. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該內部靜態混合系統包含一個具有大於50體積%的開放空隙之接觸結構的填充物。
15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該開放空隙為高達大約99體積%的開放空隙。
16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該接觸結構由惰性物料所組成。

17. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該接觸結構由催化物料所組成。
18. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該反應器以線篩網物料填充，該物料包括不銹鋼線以及與聚丙烯交互機織。
19. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中通過該反應器之壓降為至少0.06磅每平方吋每呎填充物。
20. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中通過該反應器之總壓降為介於0和4psia之間。