

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 2/06 (2006.01)

C07C 2/54 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813381.4

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100379710C

[22] 申请日 2003.6.12 [21] 申请号 03813381.4

[30] 优先权

[32] 2002.8.15 [33] US [31] 10/219,877

[86] 国际申请 PCT/US2003/018584 2003.6.12

[87] 国际公布 WO2004/016573 英 2004.2.26

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.9

[73] 专利权人 催化蒸馏技术公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 小劳伦斯·A·史密斯

米切尔·E·勒舍尔

约翰·R·亚当斯

亚伯拉罕·P·格尔拜因

[56] 参考文献

US4301315A 1981.11.17

US4100220A 1978.7.11

US3155742A 1964.11.3

审查员 张 靖

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 杨 青 樊卫民

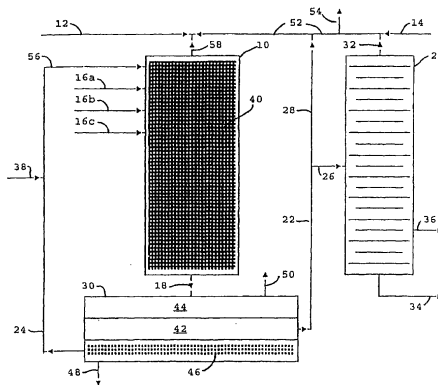
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称

石蜡烷基化

[57] 摘要

本发明公开了用于烷烃与烯烃或烯烃前体，诸如叔烯烃的寡聚体，进行烷基化的方法，所述方法包括将含有酸催化剂(56)，异石蜡(14, 52)和烯烃(12)的液体系统顺流向下在反应区(10)与分配筛(4)在使所述异石蜡和所述烯烃发应的温度和压力条件下接触以生成烷基化产物。预料之外的是，烯烃寡聚体在反应中已发现起到烯烃前体而非烯烃的作用。



1. 一种链烷烃烷基化的方法，包括将含有至少两种烯烃组分的寡聚体与异烷烃，在作为烷基化催化剂的氢氟酸或硫酸存在和烷基化条件下接触，以及回收包括对应于所述异烷烃和所述烯烃组分烷基化产物的烷基化物的产物，其中所述寡聚体包括叔烯烃组分。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述寡聚体包括 6-16 个碳原子。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述异烷烃包括 4-5 个碳原子。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述寡聚体包括异丁烯组分。

5. 一种链烷烃烷基化的方法，包括将含有至少两种烯烃组分的寡聚体与异烷烃，在作为烷基化催化剂的氢氟酸或硫酸存在和烷基化条件下接触，以及回收包括对应于所述异烷烃和所述烯烃组分烷基化产物的烷基化物的产物，其中所述烯烃包括具有 6 个碳原子的寡聚体。

6. 权利要求 3 的方法，其中所述寡聚体包括异戊烯组分。

7. 权利要求 3 的方法，其中所述叔烯烃包括异丁烯和异戊烯组分。

8. 权利要求 4 的方法，其中所述异烷烃包括异丁烷。

9. 权利要求 4 的方法，其中所述催化剂是硫酸。

10. 权利要求 4 的方法，其中所述催化剂是氢氟酸。

石蜡烷基化

发明背景

发明领域

本发明涉及石蜡烃原料的烷基化。本发明提供了操作条件的改进以及用于酸石蜡烷基化的原料。

相关知识

大多数烷基化方法的常用目的是使异烷烃（或芳烃）和轻质烯烃与酸催化剂紧密接触从而生成烷基化产物。在石油精炼工业中，脂肪族烃与烯烃的酸催化的烷基化是众所周知的方法。烷基化是石蜡，通常是异石蜡，与烯烃在强酸存在下的反应，生成例如辛烷值比原料更高的石蜡，并且在汽油范围内沸腾。在石油精炼中，反应一般为 C₃-C₅ 烯烃与异丁烷的反应。

在精炼烷基化中，低温条件下最广泛使用的是氢氟酸或硫酸催化剂。由于副作用最小，低温或冷酸方法是有利的。在传统方法中，反应在烃反应物被分散到连续酸相的反应器中进行。

尽管该方法一直是环境不友好的，并且对操作者有害，但是没有其他方法如此有效，因此现在仍然是全世界用于提高辛烷的烷基化的主要方法。冷酸方法将继续是选择方法，鉴于上述事实，已提出多种建议来改进和提高反应，并且在一定程度上缓和了不需要的效果。

U.S.专利 No. 5,220,095 公开了使用颗粒状极性接触材料和氟化硫酸进行烷基化。U.S.专利 Nos. 5,420,093 和 5,444,175 通过用硫酸浸渍无机或有机支持颗粒而寻求将颗粒接触材料与催化剂相结合。

已提出多种不同的静态系统用于接触液体/液体反应物，例如，U.S. 专利 Nos. 3,496,996; 3,839,487; 2,091,917; 和 2,472,578。但是，混合催化剂和反应物时最广泛使用的方法是对剧烈搅拌和掺混组分在一起的刀片，桨和叶轮等进行多种排列，例如，参见 U.S. 专利 Nos. 3,759,318; 4,075,258; 和 5,785,933。

本申请通过提供烷基化的有效方法，新型烯烃进料以及在液体催化剂和液体反应物之间获得高度的接触而无需机械搅拌的装置，由此消除轴密封，减少成本和改善酸产物分离，从而在涉及烷基化，尤其是石油精炼石蜡烷基化的技术方面呈现出显著的进展。

发明概述

本发明涉及两个方面。第一方面是用于石蜡，优选异石蜡，与烯烃或烯烃前体烷基化的方法，所述方法包括将含有酸催化剂，烷烃和烯烃的流体系统以顺流的方式，优选顺流向下的，在反应区中与内填料（packing），诸如分散器（如下文所述），在使所述异石蜡和所述烯烃反应的温度和压力条件下接触以生成烷基化产物。流体系统优选包括液体并且在反应区中维持在其沸点附近。

本发明的第二方面涉及烷基化中的烯烃，其特征为烯烃前体。烯烃前体是一种或多种叔烯烃的寡聚体，诸如异丁烯的二聚体，三聚体等，或对应于所述寡聚体的材料。在具体的实施方案中，本发明烷基化采用叔烯烃作为烷基化的烯烃组分与异烷烃的寡聚体。

令人惊奇的发现，对应于烯烃寡聚体（例如，通过聚合短链烯烃制备的烯烃长链寡聚体）的烯烃反应物，当在酸烷基化中与异烷烃反应时，其以摩尔为基础与寡聚体的烯烃组分反应，而非通过寡聚体本身，以生成烯烃组分与异烷烃的烷基化产物，并不是如预料之中的寡聚体本身的烷基化物。反应可在包括垂直反应器的装置中进行，该反应器在反应区中含有分散器或其他合适的填料，所述反应区可包括整

个塔或其部分。

附图简述

附图为本发明装置第一方面的示意图，本发明烷基化方法可在此装置中进行。

发明详述

叔烯烃的寡聚体与异烷烃反应的摩尔基础是寡聚体的叔烯烃组分而非寡聚体。烷基化产物对应于叔烯烃与异烷烃的反应。

为说明而非限制本发明方法之目的，据认为，代替寡聚体与异烷烃之间预料之中的反应，寡聚体裂化成其烯烃组分，以摩尔为基础与异烷烃进行下列反应：

- 1) 二异丁烯 + 2 异丁烷 - 2 异辛烷 (2,2,4-三甲基戊烷)
- 2) 三异丁烯 + 3 异丁烷 - 3 异辛烷 (2,2,4-三甲基戊烷)

传统观点一直认为，1)的产物会是 C₁₂ 烷烃，以及 2)的产物会是 C₁₆ 烷烃，然而，反应 1)和 2)的产物相同，并且与下列反应的传统冷酸烷基化产物不可区分：

- 3) 2 丁烯-2 + 2 异丁烷 - 2 异辛烷
- 4) 3 丁烯-2 + 3 异丁烷 - 3 异辛烷

本发明的巨大优点在于，尽管酸烷基化是极端放热的反应，因此为了防止副反应需要大量冷却以维持反应温度在最适范围内，但是本发明的寡聚体与异烷烃的反应以同样的收率生产烷基化物则需要较少冷却，这使得本发明方法对同样收率的有用产物，制备成本较为低廉。

生产寡聚体的一个具体方法是在催化蒸馏中进行，例如，以前用来生产 MTBE 的单元可容易地被转成生产寡聚体，由于同样的催化剂用作两个反应，因此仅需要将进料改投到该反应器即可。

寡聚体优选包括对应于从 C_3 - C_5 烯烃中制备的寡聚体的 C_8 - C_{16} 烯烃。在优选的实施方案中,寡聚体为 6-16 个碳原子,并且对应于从 C_4 - C_5 烯烃中制备的寡聚体。

最广泛使用的石蜡烷基化是用于制备 C_8 汽油组分。向该方法中的进料通常为用硫酸或 HF 进行“冷酸”反应中所含的正丁烯和叔丁烷。正丁烯(例如, 丁烯-2)为轻质石脑油的组分连同正丁烷, 异丁烷和叔丁烯。正丁烯与异丁烯的分离通过馏分难以实现, 这是因为其沸点相近。分离 C_5 类似物的这些或那些烯烃异构体的优选途径是使更活性的叔烯烃反应生成重质产物, 其通过馏分可容易地与正烯烃加以分离。

迄今为止, 叔烯烃与低级醇, 诸如甲醇或乙醇反应形成醚, 诸如甲基叔丁基醚 (MTBE), 乙基叔丁基醚 (ETBE), 叔戊基甲基醚 (TAME), 这些醚已用作汽油辛烷改进剂, 但由于担心健康原因正逐渐被淘汰。

叔烯烃的寡聚化当在是石脑油流上进行时也是优选反应, 同时正烯烃从重质(高沸点)寡聚体(主要为二聚体和三聚体)中分离通过馏分容易实现。寡聚体可用作汽油组分, 但是对汽油中所期望或允许的烯烃材料的量有限制, 并且必须经常使汽油中所用的寡聚体氢化。汽油掺混中最期望的组分是 C_8 , 例如异辛烷(2,2,4 三甲基戊烷)。

寡聚体可裂化回原始叔烯烃并且用于冷酸反应中。然而, 本发明已发现没有必要裂化寡聚体, 其可构成烯烃进料与烷烃进行冷酸反应, 或可与单烯烃共进料。如上所述, 结果与单独采用单烯烃时生成同样的产物, 但额外的优势是总反应放热较少, 所需的冷却就较少, 由此烷基化的能量成本降低。

寡聚化方法产生的反应热不需要除去大量的热，如在冷酸方法中一样。实际上，当寡聚化在催化蒸馏型反应中进行时，随着沸滚反应热被去掉，在这种类型的反应中，这是从寡聚体中正分离的低沸点单烯烃和烷烃。尽管在寡聚化中有热生成，但由于汽油用于馏分中，以及通过使用寡聚体代替部分或全部常规的短链烯烃，烷基化单元的操作成本得以降低，所以才对其生产成本无足轻重。

在本发明烷基化方法的优选实施方案中，将包含正烯烃和叔烯烃的轻质石脑油流与酸树脂催化剂在寡聚化条件下接触以优先使部分叔烯烃自身与自身反应形成寡聚体，并且在酸烷基化催化剂存在下将所述寡聚体与异烷烃一起进料到烷基化区，从而生成含有所述叔烯烃和所述异烷烃的烷基化物的烷基化产物。

寡聚化可在部分液相中在酸性阳离子型树脂催化剂存在下以直孔型反应或者以催化蒸馏反应的形式进行，其中既有汽相和液相也有顺流反应/分馏。进料优选 C₄-C₅，C₄ 或 C₅ 轻质石脑油馏分。叔烯烃可包括异丁烯以及异戊烯，并且比正烯烃异构体更具有活性，因此优先被寡聚化。主要寡聚体为二聚体和三聚体。异烷烃优选包括异丁烷，异戊烷或其混合物。

当采用诸如公开在 U.S. 专利 Nos. 4,313,016; 4,540,839; 5,003,124; 和 6,335,473 中的直孔型反应器时，可将包含寡聚体，正烯烃和异烷烃的全部流出物进料到酸烷基化反应中。在本发明烷基化条件下，正烷烃是惰性的。在烷基化条件下，异烷烃与正烯烃反应形成烷基化产物，以及与寡聚体的单个烯烃组分反应形成烷基化产物。本发明方法的结果暗示，寡聚体是解离的，或者以某种方式使其烯烃组分可用于同异烷烃的反应。因此，反应会产生：

- 1) 异丁烯寡聚体 + 异丁烷 - 异辛烷;
- 2) 异丁烯寡聚体 + 异戊烷 - 支链 C₉ 烷烃;
- 3) 异戊烯寡聚体 + 异丁烷 - 支链 C₉ 烷烃;

4) 异戊烯寡聚体 + 异戊烷 - 支链 C₁₀ 烷烃;

然而, 已经预计到的是反应 1) 会至少或主要生成 C₁₂ 烷烃, 反应 2) 会至少或主要生成 C₁₃ 烷烃, 反应 3) 会至少或主要生成 C₁₄ 烷烃, 以及反应 4) 会至少或主要生成 C₁₅ 烷烃。

当采用诸如公开在 U.S. 专利 Nos. 4,242,530 或 4,375,576 中的催化蒸馏反应用于寡聚化时, 通过顺流分馏使寡聚体从反应产物中与低沸点正烯烃和烷烃分离。液流, 正烯烃和烷烃 (塔顶溜出物) 和寡聚体 (塔底流出物 (bottoms)) 可一起或单独进料到烷基化中, 或起码可单独与被进料到烷基化中的寡聚体一起使用。

本发明提供了利用硫酸作为催化剂, 用于生产和分离烷基化产物的改进的接触装置和方法。这种相同或相似的装置也可与其他酸或酸混合物一起使用。

本发明方法优选采用向下流反应器, 其中填充有接触内部构件或填充料 (可以是惰性的或催化性的), 从此在系统的沸点处通过硫酸, 烃溶剂和反应物的顺流多相混合物。所述系统包括烃相和酸/烃乳状液相。本发明的方法中所述混合的液相/气相包括烃。显著量的硫酸拦截在填料上。据认为, 反应在下降烃相和分散于填料上的硫酸之间发生。烯烃连续溶解于酸相中, 而烷基产物连续被抽提到烃相中。调节压力和烃组成控制沸点温度。反应器优先以连续蒸汽操作, 但是也可以连续液体操作。反应器的顶部压力优先高于底部压力。

调节流速和汽化度控制压力在反应器上的下降。优选多注射烯烃。由于酸相拦截, 填料的类型也影响压力下降。分馏前的产物混合物是优选的循环溶剂。酸乳状液快速从烃液中分离, 并且被正常再循环, 在底部相分离器中只有几分钟滞留时间。由于产物本质上从酸相 (乳状液) 中快速抽提, 可加入传统硫酸烷基化方法中所用的反应和/

或乳状液促进剂，而无需一向对乳状液裂解的担心。方法可描述成连续烃，与连续酸相对立。

分散器优选包括一种可操作于聚结汽化液体的传统液-液聚结器。这些聚结器通常称为“雾消除器”或“去雾器”，然而，在本发明中，所述元件的功能为分散反应器中的流体材料用于更好的接触。合适的分散器包括筛，诸如共编织金属丝和玻璃纤维筛。例如，已发现可有效利用诸如由 Texas 州 Alvin 的 Amistco Separation Products, Inc. 生产的 90 针金属丝和多丝玻璃纤维的管状共编织筛，然而，人们将会理解，其他各种材料，诸如共编织金属丝和多丝特氟纶(Dupont TM)，钢丝绒，聚丙烯，PVDF，聚酯或其他各种共编织材料也可有效用于所述装置中。可采用多种金属丝网筛型填料，其中的网筛是机织的而非编织的。其他可接受的分散器包括穿孔金属片和金属网，与玻璃纤维或其他材料共机织的开放流动交叉通道结构，诸如与金属丝网的金属丝或穿孔金属片共编织的聚合物。此外，多丝组件可以是催化性的。多丝催化材料可以是聚合物，诸如磺化的乙烯基树脂(例如，Amberlyst)和催化金属，诸如 Ni, Pt, Co, Mo, Ag。

分散器包括至少 50 体积%开放空间，直至高达约 97 体积%开放空间。分散器位于反应器中的反应区内。因此，例如，多丝组件和结构元件，例如，编织丝，应包括约 3 体积%到约 50 体积%的总分散器，剩余部分为开放空间。

合适的分散器包括结构化的催化蒸馏填料，其旨在固定颗粒催化剂，或包括由催化活性材料组成的结构化的蒸馏填料，诸如公开在 U.S. 专利 No. 5,730,843 (在此以其全文引作参考) 中的填料，并且该专利还公开具有刚性框架的结构，所述框架由两个基本上垂直的重复格栅组成，所述格栅由多个基本上水平的刚性构件和多个基本上水平的金属丝网管间隔开和严格固定，所述金属丝网管安装到格栅上，在所述管之中形成多个流体通路，所述管是空的，或者含有催化或非催化的

材料；以及包括催化上是惰性的结构化的填料，其通常由诸如公开在 U.S.专利 No. 6,000,685（在此以其全文引作参考）中的下列材料所构成：弯曲成多种角度的波纹金属，卷曲的金属丝网，或者相互水平堆积的格栅，以及该专利公开了接触结构，其包括多个片的金属丝网，形成 V 字形沟纹，在 V 字之间具有平坦部分，所述多个片属于基本上均匀的大小，峰的取向在同一方向并且基本上对齐，所述片被多个正常取向朝所述 V 字并且搁置在所述 V 字上的刚性构件分开。

其他合适的分散器包括：(A)随意或倾卸的蒸馏填料，其为：催化上惰性的倾卸填料含有较高的空隙组分，并且维持相对大的表面积，诸如 Berl Saddles (陶瓷), Raschig Rings (陶瓷), Raschig Rings (钢), Pall rings (金属), Pall rings (塑料，例如聚丙烯)等，以及催化活性的随意填料，其含有至少一种催化活性的成分，诸如 Ag, Rh, Pd, Ni, Cr, Cu, Zn, Pt, Tu, Ru, Co, Ti, Au, Mo, V, 和 Fe 以及浸渍的组分，诸如金属螯合复合物，酸，诸如磷酸，或具有催化活性的键合的无机粉末状材料；以及(B)整料，其是催化惰性或活性的，其结构含有多重独立的垂直通道，并且可由多种材料构成，这些材料诸如塑料，陶瓷或金属，其中通道通常为方形；然而，其他几何形状也可使用，其照此使用时包被有催化材料。

由本发明方法进行烷基化的烃原料以连续烃相提供给反应区，所述烃相含有有效量的烯烃和异石蜡原料，这些原料足以形成烷基化产物。在总反应器进料中的烯烃:异石蜡摩尔比范围应为约 1:1.5 到约 1:30，并且优选从约 1:5 到约 1:15。也可采用较低的烯烃:异石蜡比。

烯烃组分应优选含有 2-16 个碳原子，而异石蜡组分应优选含有 4-12 个碳原子。合适的异石蜡的代表性例子包括异丁烷，异戊烷，3-甲基己烷，2-甲基己烷，2,3-二甲基丁烷，和 2,4-二甲基己烷。合适的烯烃的代表性例子包括丁烯-2，异丁烯，丁烯-1，丙烯，戊烯，乙烯，己烯，辛烯，和庚烯等，并且如上所述可以是这些烯烃的寡聚体。

其中进一步优选所述异烷烃包括 4-8 个碳原子，而所述烯烃包括 3-16 个碳原子。

在流体方法中，本发明系统在相对低温条件下采用氢氟酸或硫酸催化剂。例如，硫酸烷基化反应对温度尤其敏感，为了使烯烃聚合的副反应最小化，低温是有利的。石油精炼技术利于烷基化胜过聚合，这是因为每个可用的轻链烯烃可生产数量更多的高级辛烷产物。在这些液体酸催化的烷基化方法中，通过连续加入新酸和连续回收废酸，酸强度优选维持在 88-94 重量%。将催化剂支持在填充材料之内或之上，可采用诸如固体磷酸的其他酸。

本发明的方法优选应以体积比范围从约 0.01:1 到约 2:1，更优选从约 0.05:1 到约 0.5:1，掺入相对量的酸和烃，进料到反应器的顶部。在本发明最优选的实施方案中，酸与烃的体积比应从约 0.1:1 到约 0.3:1。

此外，酸分散到反应区中应同时维持反应容器的温度范围从约 0°F 到约 200°F，以及更优选从约 35°F 到约 130°F。同样，反应容器的压力水平应维持在约 0.5 ATM 到约 50 ATM，以及更优选从约 0.5 ATM 到约 20 ATM。最优选的是，反应器温度应维持在约 40°F 到约 110°F，以及反应器压力应维持在约 0.5 ATM 到约 5 ATM。

一般而言，本发明方法中所用的具体操作条件将在某种程度上取决于实施下的特定烷基化反应。方法条件，诸如温度，压力和空间速度以及反应物的摩尔比会影响所得烷基化产物的特性，并且可根据本领域技术人员众所周知的参数加以调节。

在本发明反应系统的沸点处进行操作的优点在于，有些蒸发可帮助散发反应热，并且使引入材料的温度更接近于离开反应器的材料的温度，如在等温反应中一样。

一旦烷基化反应完成，反应混合物将转移至合适的分离容器中，

含有烷基化产物和任何未反应的反应物的烃相在这里与酸分离。由于烃相的密度范围通常从约 0.6 g/cc 到约 0.8 g/cc，以及酸密度范围一般落在约 0.9 g/cc 到约 2.0 g/cc，因此通过常规的重力沉淀器，这两相很容易分离。合适的重力分离器包括沉降器。由密度差分离的水力旋流器也是适用的。

一个烷基化实施方案示于附图中，这是本发明装置的简化示意图和本发明方法的流程图。图中省略了阀，再沸器，泵等诸项。

所示反应器 10 含有分散筛 40。本发明分散器在反应器中实现径向分散流体或流化材料。反应器进料包括经线 12 进料的烯烃，诸如正丁烯，和经线 14—线 52 进料的异石蜡（例如，异丁烷）。烯烃部分优选经线 16a, 16b, 和 16c 顺着反应器进料。液体酸催化剂，诸如 H_2SO_4 经线 56 进料，而补偿酸通过线 38 供给。烃反应物经线 58 进料到一般优选为圆柱形塔的反应器中，并且通过恰当的分散装置（未示出）进料到分散筛 40，例如共编织金属丝和玻璃纤维筛。

随着烷基化进行，烃反应物和非反应烃（例如，正丁烷）与酸催化剂密切接触。反应是放热的。当系统组分以混合的汽/液相向下穿过反应器流出，并从线 18 进入沉降器 30 时，调节压力以及反应物的数量使系统组分处于沸点下，但部分仍在液相中。在沉降器中，系统组分分离成含有催化剂的酸相 46，含有烷基化物，未反应的烯烃和未反应的异石蜡和非反应烃的烃相 42，以及汽相 44，所述汽相可能含有各个组分中的一些以及任何轻质烃组分，所述轻质烃组分从系统中经线 50 被去除，如果合适用于进一步处理。

大多数酸相经线 24 和 56 再循环到反应器中。补偿酸可经线 38 加入，而累积的废酸经线 48 移出。

烃液相经线 22 移出，有部分经线 28 再循环到反应器的顶部。剩

余烃相经线 26 进料到蒸馏塔 20 中，在这里被分馏。正丁烷，如果存在于进料中，可经线 36 移出，而烷基化产物经线 34 移出。塔顶溜出物 32 主要为未反应的异烷烃，其经线 52 再循环到反应器 10 的顶部。

用于异石蜡 + 烯烃的烷基化的实验设置

对于下列实施例而言，实验室反应器为 15 英尺高×1.5 英寸直径。其中装有不同量和种类的填充材料。H₂SO₄ 存量约 1 升，这取决于所用填料的拦截。涌流风缸约 3 升，其将所有酸加上液烃传送到底部以使用单泵循环两相混合物。将进料导入反应器的顶部，与再循环混合物一起向下流动。汽由反应热加上周围环境热增益所生成，有助于迫使液体向下通过填料，从而引起巨大湍流并且混合。大多数汽在反应器出口处凝结。未凝结的汽和液烃产物穿过酸去夹带剂，然后通过反压调节器抵达去异丁烷器（de-isobutanizer）。质量流量计用于进料流，而多普勒计测量循环速率。对来自去异丁烷器的液体产物进行称重。然而，出口流速被评估成向内的质量流量计测量的进料和向外的称重的液体产物之差。GC 分析所有烃产物，包括出口产物。滴定用于废酸分析。

操作

在下列实施例中，实验单元使烃和酸循环向下流动至存在的烃的沸点处。压力和温度读数通过电子输入。反应器出口温度和压力通过 IC₄/烷基化物闪烁计算（flash calculation）用于计算 IC₄ 在再循环烃中的量。

反压调节器既使液体产物也使汽产物传送到去异丁烷器塔，以维持压力。少量的 N₂ 可主要用于防止酸倒退到进料线中。然而，通过把活性异石蜡稀释在汽相中，太多的 N₂ 会导致产物质量的下降。

实验设置中的循环泵既循环酸乳状液层也循环液体烃层。此外，这两个相可分开泵送。

采用三通阀，通过测量管将整个再循环进行短暂转移，从而维持酸存量。捕获的材料几秒中内沉淀形成两层。然后，体积百分比的酸层和烃层与多普勒仪读数一起使用，以评价两相的体积循环比率。

通过操控循环比率和单元周围的热平衡，使 DP(压力在反应器顶部或进口处较高)维持在 0-3 psi。不同填料通常需要不同汽和液体流速以负载至同一 DP。大多数的时间，周围环境热增益和反应热提供了足够的汽（主要为 IC₄）载量。

由于冷却限制，约 1-3 lbs/hr 的额外液体 IC₄ 可与进料一起被导入，以提供均匀的冷却。由于循环烃比率通常在 100-200 磅/小时的量级，这种过量的 IC₄ 是相对小的，并不显著影响 IC₄/烯烃比率。正是循环烃流速率和组成控制 IC₄ 比率胜过其他任何因素。

C4 烷基化在实施例中的典型操作条件

进料烯烃	C4
烯烃 入-lbs/hr	0.25-0.50
烷基化物 出-lbs/hr	0.50-1.2
Rxn 温度 出-F	50-60
Rxn Psig 出	6-16
DP-Psi	0.5-3.0
再循环速率:	
酸相-L/min	0.3-1
烃相-L/min	1-3
Wt % IC ₄ 在烃再循环中	75-45
Wt % H ₂ SO ₄ 在废酸中	83-89
Wt % H ₂ O 在废酸中	2-4
新加酸-lbs/加仑烷基化物	0.3-0.5
填料类型	1 或 2-参见下文

填料高度 英尺	10-15
填料密度 lbs/ft ³	5-14

备注:

1. 填料类型 1 为直径 0.011 英寸、每隔一针与 400 但尼尔多丝玻璃纤维线共编织的 304 ss 金属丝。

2. 填料类型 2 为直径 0.011 英寸、每隔一针与 800 但尼尔多丝聚丙烯纱共编织的合金 20 金属丝。

实施例 1

精炼 C4 烯烃用作

给料

至实验室单元:

	低 iB	iB 占总烯烃的 38%
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
丙二烯	0.01	0.02
异丁烷	23.91	47.50
异丁烯	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
叔-2-丁烯	18.05	7.93
2,2-dm 丙烷	0.09	0.00
1-丁炔	0.00	0.01
m-环丙烷	0.03	0.03

c-2-丁烯	12.09	5.43
1,2-丁二烯	0.00	0.01
3M-1-丁烯	0.26	0.04
异戊烷	0.98	0.02
1-戊烯	0.06	0.82
2M-1-丁烯	0.01	0.01
正戊烷	0.01	0.03
叔-2-戊烯	0.00	0.08
c-2-戊烯	0.00	0.00
叔-3-戊二烯	0.00	0.08
c-1,3-戊二烯	0.00	0.00
未知物	0.01	0.08
	100.00	100.00

采用相似的低 iB C4 进料，将精炼厂生产的烷基化物与实验室单元结果进行比较

	工厂 A	工厂 B	实验室 1	实验室 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-tmb	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
未知物(UNK)	0.74	0.83	0.00	0.00
总和	100.00	100.00	100.00	100.00
平均 MW	110.2	113.4	112.8	112.4
溴 no.	<1	<1	<1	<1
总硫 ppm	<10	<10	<10	<10
总% TM	61.05	67.66	71.12	71.01
TM C8/DM C8 (比率)	4.39	4.95	5.27	5.38
TM C9/DM C9 (比率)	8.85	4.19	10.08	15.57

典型出口

分析:

	wt%
氢	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
异丁烷	81.233

异丁烯	0.021
1-丁烯	0.000
1,3-丁二烯	0.031
正丁烷	3.398
叔-2-丁烯	0.000
m-环丙烷	0.000
c-2-丁烯	0.000
异戊烷	0.968
1-戊烯	0.000
正戊烷	0.000
C5+	0.391

实施例 2

异丁烯 (iB) 对烷基化物(Alky)质量的影响

	100% iB	38% iB	实验室 1 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
未知物(UNK)	0.54	0.00	0.00
总和	100.00	100.00	100.00
平均 MW	115.1	113.8	112.4
溴 no.	~1	<1	<1
总硫 ppm	<10	<10	<10
总% 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

实施例 3

丙烯 + iC4 烷基化

样品点	产物
丙烷	0.01
异丁烷	9.25
正丁烷	0.32
异戊烷	0.97
正戊烷	0.00
2,3-dm 丁烷	2.07
2M-戊烷	0.30
3M-戊烷	0.14
正己烷	0.00
2,4-dm 戊烷	15.59
2,2,3-tm 丁烷	0.04
3,3-dm 戊烷	0.01
环己烷	0.00
2M-己烷	0.34

2,3-dm 戊烷	48.97
1,1-dm 环戊烷	0.00
3M-己烷	0.35
2,2,4-tm 戊烷	3.42
正庚烷	0.00
2,5-dm 己烷	0.37
2,4-dm 己烷	0.56
2,3,4-tm 戊烷	1.52
2,3,3-tm 戊烷	1.21
2,3-dm 己烷	0.64
2,2,5-tm 己烷	0.68
2,3,4-tm 己烷	0.13
2,2-dm 庚烷	0.01
2,4-dm 庚烷	0.03
2,6-dm 庚烷	0.03
2,2,4-tm-庚烷	1.83
3,3,5-tm-庚烷	1.70
2,3,6-tm-庚烷	1.16
2,3,5-tm-庚烷	0.16
tm-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

重物 (heavies)	0.00
	100.00

实施例 4

异丁烷 + 戊烯 1

烷基化产物

	Wt%
C5	5.03
2,3-dmb	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
未知物	0.63
	100.00
平均 MW	120.2
预计 MW	128
进料烯烃 #/hr	0.25

烷基化产物 #/hr 0.47

实施例 5

来自 iB 占总烯烃 38%的 C4 给料的寡聚产物。

(该产物又用作烯烃进料至实验室烷基化单元)

异丁烷	48.8
异丁烯 + 1-丁烯	1.6
正丁烷	11.2
叔-2-丁烯	14.3
c-2-丁烯	6.5
异戊烷	1.0
叔-2-戊烯	0.1
未知物	1.5
2,4,4-tm-1-戊烯	4.7
2,4,4-tm-2-戊烯	1.3
其他 C8	3.4
分类 C12	4.4
分类 C16	1.2
	100.0

采用 iB 占烯烃 38%的 C4 进料对烷基化产物的寡聚影响

	前	后
iC5	3.97	2.39
2,3-dmb	3.56	2.87
C6	0.52	1.17
2,2,3-tmb	0.23	0.20
C7	5.08	4.95
TM C8	56.95	58.34
DM C8	12.64	12.80
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
未知物	0.00	0.00
总和	100.00	100.00
平均 MW	113.8	115.1
溴 no.	<1	<1
总硫 ppm	<10	<10
总% TM	63.77	65.19
TM C8/DM C8	4.51	4.56
TM C9/DM C9	9.34	11.75
操作条件:		
烯烃 入-lbs/hr	.25	.25
烷基化物 出-lbs/hr	.53	.53
Rxn 温度 出-F	52.0	52.2
Rxn Psig 出	12.2	11.8
DP-Psi	~1	~1
再循环速率:		
酸相-L/min	1.0	1.0
烃相-L/min	2.6	2.6
iC ₄ 在烃再循环中的%	69	67
填料类型	2	2
填料高度 英尺	15	15

TM C9/DM C9	10.51	8.15	9.37
操作条件:			
进料烯烃	IB	DIB	TIB+
烯烃 入-lbs/hr	0.25	0.40	0.25
烷基 出-lbs/hr	0.49	0.78	0.48
Rxn 温度 出-F	52	51.6	51.7
Rxn psig 出	13	13.5	5.7
DP-psi	2.5	1.1	~1
再循环速率:			
酸相-L/min	0.8	0.5	1.0
烃相-L/min	1.8	1.4	3.0
iC4 在烃再循环中的%	73	76	45
填料类型	1	1	2
填料高度 英尺	10	10	15
填料密度 lbs/ft ³	6	6	7

实施例 7

IC4 消耗多种不同烯烃预计与实际的烷基化产物 MW 和摩尔 (例如, 理论上 1 mol 的 C6 烯烃应与 1 mol 的 IC4 反应形成 C10 烷基化物; MW = 142)

结果表明去聚合作用生成与其他 IC4 组合的更多和较低 MW 烯烃。

烯烃	每 mol 进料烯烃消耗的 IC4 mol		平均产物 MW	
	预计	实际	预计	实际
己烯-1	1.0	1.2	142	124
辛烯-1	1.0	1.4	170	130
二异丁烯	1.0	1.8	170	117
三异丁烯+	1.0	2.6	226	118

实施例 8

异丁烷 + 戊烯 1

烷基化产物

	Wt%
IC5	5.03
2,3-dmb	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
未知物	0.63
	100.00
平均 MW	123.2
预计 MW	128
进料烯烃 #/hr	0.25
烷基化产物 #/hr	0.47

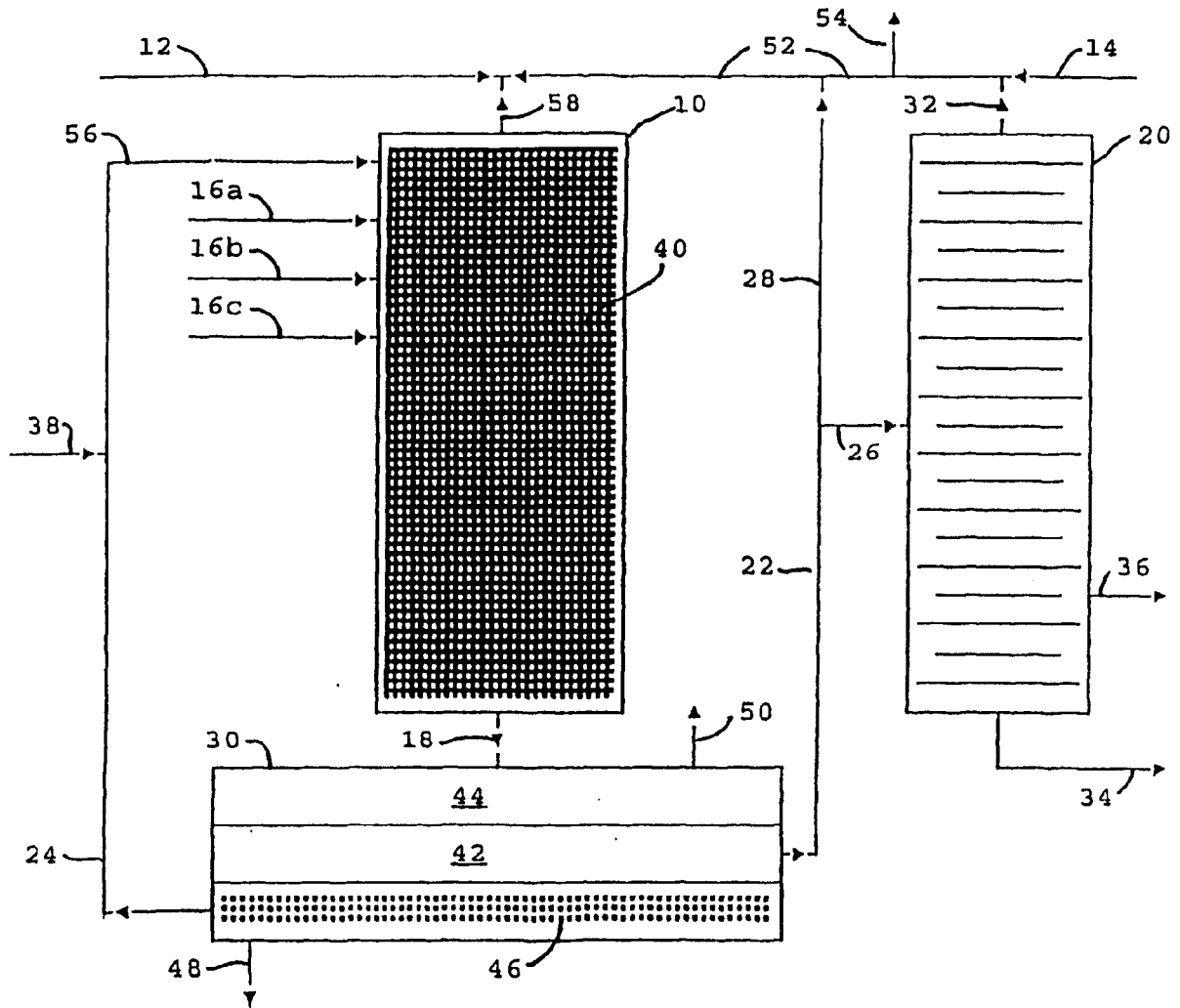


图1