



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 37 814 T2** 2008.01.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 040 336 B1**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 21/35** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 37 814.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/26662**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 963 216.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/031484**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **24.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.05.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.01.2008**

(30) Unionspriorität:

69867 P	17.12.1997	US
208219	09.12.1998	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

ConocoPhillips Co., Bartlesville, Okla., US

(72) Erfinder:

HEALD, Randall Lee, Borger, TX 79007, US;
RANDOLPH, Bruce B., Bartlesville, OK 74006, US;
EASTMAN, Alan Dan, Bartlesville, OK 74006, US;
RENFRO, Donald H., Bartlesville, OK 74006, US

(74) Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, 81679 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR ON-LINE ANALYSE EINES SAUREN KATALYSATORS FÜR EIN VERFAHREN ZUR UMWANDLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft chemische Vorgänge der Verfahrensanalyse unter Verwendung von Nahinfrarotspektroskopie und insbesondere die Absorption von spezifischen elektromagnetischen Wellenlängen durch chemische Bestandteile in einem flüssigen Säurekatalysatorgemisch.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Fluorwasserstoff(HF)-Alkylierung ist ein wichtiges Raffinerieverfahren, in welchem Isobutan mit Olefinen umgesetzt wird, um hochverzweigte Isoparaffine wie in [Fig. 1](#) veranschaulicht zur Verwendung beim Mischen von Benzin herzustellen. In diesem Verfahren wirkt Fluorwasserstoff(HF)-Säure als der Katalysator und wälzt im Reaktor um. Der umwälzende HF-Säurekatalysator ist nicht rein; er enthält eine kleine Menge Wasser und ein Reaktionsnebenprodukt, das säurelösliches Öl genannt wird. Der Katalysator ist auch mit den am Verfahren beteiligten Kohlenwasserstoffen (z.B. Alkylat und Isobutan) gesättigt. Im HF-Alkylierungsverfahren ist es wichtig, die Reinheit des Katalysators zu überwachen und zu steuern, da übermäßige Mengen an Wasser und säurelöslichem Öl (acidsoluble oil; ASO) schädliche Folgen aufweisen: Übermäßiges Wasser kann z.B. eine schnelle Korrosion von einigen Kohlenstoffstahlbestandteilen verursachen.

[0003] Dokument US-A-5 681 749 beschreibt ein Verfahren und eine Apparatur zur Verwendung von Nahinfrarot(NIR)-Spektroskopie mit einer Wellenlänge von etwa 700 bis etwa 2500 Nanometern zur Bestimmung der Konzentration von Mineralsäure, Wasser und säurelöslichen Kohlenwasserstoffen in einem Mineralsäure, Wasser und säurelösliche Kohlenwasserstoffe umfassenden Gemisch unter Verwendung der starken O--H-Streckobertonbande bei 1440-1460 nm zum Bestimmen des Wassergehaltes und unter Verwendung der Kohlenwasserstoffabsorptionsbande im Bereich von 900-1100 nm zum Bestimmen der Rotöl(ASO)-Konzentration in Gegenwart von Wasser und Mineralsäure.

[0004] Das Steuern der Aktivität des Katalysators erfordert das Messen der Konzentration an HF-Säure, Wasser und ASO in einem umwälzenden Katalysatorstrom. Deshalb hätten vor dieser Erfindung Bediener periodisch Proben des Katalysators entnommen und diese Bestandteile durch klassische Analysetechniken gemessen. Mit dieser Vorgehensweise sind mehrere Probleme verbunden. Zuerst verursacht HF-Säure bei Hautkontakt schwere Verätzungen. Auf Grund dieser Gefahr birgt das Sammeln und Analysieren dieser Proben ein Verletzungspotential. Ein weiteres Problem besteht darin, dass es den für diese Messungen verwendeten Verfahren, insbesondere dem Verfahren für ASO, an Präzision fehlt. Dies erschwert es häufig, zu bestimmen, ob sich die Zusammensetzung des Katalysators von Probe zu Probe wirklich änderte. Schlussendlich werden nur einmal oder zweimal täglich Proben aus Reaktor entnommen, und die Analyse benötigt mehrere Stunden. Dies erschwert es, die Zusammensetzung des Katalysators rechtzeitig nachzuvollziehen, wenn Verarbeitungsänderungen auftreten.

[0005] In den vergangenen Jahren bestand ein großes Interesse für die prozessgekoppelte Überwachung von verschiedenen Raffinerieverfahrensströmen. Teilweise wurde dieses Interesse durch Fortschritte in der analytischen Technologie angeregt, die die Leistungsfähigkeiten zur Verfahrensüberwachung in hohem Maße ausweitete.

[0006] Demgemäß ist es erwünscht, Säurekatalysator, ASO und Wasser enthaltende Verfahrensströme kontinuierlich zu analysieren.

[0007] Es ist auch erwünscht, die Präzision zu verbessern und die für die analytischen chemischen Messungen von Säurekatalysator, ASO und Wasser erforderliche Zeit zu reduzieren.

[0008] Außerdem ist es erwünscht, die Aussetzung von Raffineriepersonal an gefährliche Verfahrenskemikalien zu reduzieren.

[0009] Außerdem ist es weiter erwünscht, relativ kleine Änderungen an ASO und anderen Verunreinigungen in einem umwälzenden Katalysatorstrom zu erfassen, die zu reduzierter Katalysatoraktivität führen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Bin Verfahren und eine Apparatur zur prozessgekoppelten chemischen Verfahrensanalyse liefert Vorhersagen von Konzentrationen von drei Bestandteilen in einem Alkylierungskatalysatorstrom, der typischerweise ein Gemisch aus Säurekatalysator, ASO, Wasser und Kohlenwasserstoffen ist. Gemäß einem Aspekt

der Erfindung betrifft das Verfahren die Verwendung von Nahinfrarotspektroskopie, in welcher ein Spektrometer/Analysator Spektralabsorptionsdaten des umwälzenden Katalysators in einem Alkylierungsverfahren über einen Wellenlängenbereich von etwa 1250 nm bis etwa 2200 nm erfasst. Innerhalb dieses Spektralbereichs erscheinen mit jedem der drei Bestandteile von Interesse verbundene Absorptionsbänder, z.B. weist HF-Säure ein starkes breites Absorptionsband mit einem maximalen Peak auf, der bei etwa 1390 nm liegt. Gleichmaßen weist Wasser ein Absorptionsband auf, das in der Nähe von 1935 nm zentriert ist. ASO weist mehrere damit verbundene scharfe Bänder auf, die zwischen etwa 1670 nm und 1850 nm liegen. Erfindungsgemäß beruht die Bestimmung von einzelnen Bestandteilkonzentrationen im Säurekatalysatorstrom auf einer mathematischen Analyse des gesamten erfassten Spektralbereichs unter Verwendung einer als partielle Fehlerquadratregression bekannte Technik. Die Bestimmung der Wasserkonzentration in einem Säurekatalysator beruht jedoch hauptsächlich auf einem spezifischen Band innerhalb des erhaltenen Spektralbereichs in einem Bereich von etwa 1925 nm bis etwa 1945 nm. Die mathematische Analyse der hier nachstehend detaillierter beschriebenen Spektraldaten ist eine von einer Anzahl an bekannten mehrdimensionalen Analysetechniken, die zusammengefasst als Chemometrie bezeichnet werden.

[0011] Gemäß einem anderen Aspekt dieser Erfindung liefert eine chemische Analyse von viererlei Bestandteilen wie vorstehend angegeben einzelne Konzentrationen und ergibt zudem eine Konzentration eines Zusatzes zum umwälzenden Säurekatalysatorstrom, der den Dampfdruck von HF-Säure unterdrückt. Der gegenwärtig bevorzugte Zusatz ist Sulfolan, und in der Vierfachmessung enthält der gemessene Wellenlängenbereich zusätzlich drei mit Sulfolan verbundene enge Absorptionsbänder. Diese Bänder liegen nahe bei 1420 nm, 1725 nm und 1920 nm.

[0012] Das Verfahren und die Apparatur dieser Erfindung unter Verwendung von Spektralabsorptionsdaten in Kombination mit chemometrischer Analyse der Spektralabsorptionsdaten misst folglich schnell Konzentrationen von mehrererlei Bestandteilen in einem gefährlichen Strom mit sehr hoher Präzision. Des Weiteren eliminiert die Erfindung die Notwendigkeit, manuell Proben aus dem Reaktor zu sammeln, und die im Wesentlichen Echtzeit-Analyse und die hohe Genauigkeit der Messung ermöglichen es, dass Bediener und Ingenieure viel schneller auf kleine Änderungen in der Säurekatalysatorzusammensetzung und/oder -aktivität reagieren können.

[0013] Andere Aufgaben und Vorteile der Erfindung sind aus der vorangehenden kurzen Beschreibung der Erfindung und den beigefügten Ansprüchen, sowie der detaillierten Beschreibung der Zeichnungen ersichtlich, die kurz wie folgt beschrieben werden:

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] [Fig. 1](#) ist eine Veranschaulichung einer chemischen Reaktionsformel zur Herstellung eines Alkylatprodukts.

[0015] [Fig. 2](#) ist eine graphische Form zum Veranschaulichen des NIR-Bereichs des elektromagnetischen Spektrums.

[0016] [Fig. 3](#) ist ein schematisches Diagramm, das zur NIR-Spektroskopie verwendete Schlüsselbestandteile veranschaulicht.

[0017] [Fig. 4](#) ist ein Diagramm, das das NIR-Absorptionsspektrum eines Säurekatalysatorstroms eines HF-Verfahrens darstellt.

[0018] [Fig. 5](#) ist ein schematisches Diagramm, das einen an einen Verfahrensstrom gekoppelten NIR-Analysator veranschaulicht.

[0019] [Fig. 6](#) ist ein schematisches Diagramm, das veranschaulicht, wie NIR-Spektroskopie und Chemometrie zusammen wirken.

[0020] [Fig. 7](#) ist ein Diagramm, das tatsächlich gemischte Konzentrationen im Gegensatz zu gemessenen Konzentrationen für HF-Säure in einem gemischten Gemisch aus drei Bestandteilen veranschaulicht.

[0021] [Fig. 8](#) ist ein ähnliches Diagramm wie [Fig. 7](#), das gemessene Konzentrationen von ASO darstellt.

[0022] [Fig. 9](#) ist ein ähnliches Diagramm wie [Fig. 7](#), das gemessene Konzentrationen von Wasser darstellt.

[0023] [Fig. 10](#) veranschaulicht ein Reaktorsystem im Labormaßstab zum Simulieren eines herkömmlichen Alkylierungsverfahrens.

[0024] [Fig. 11](#) ist ein Diagramm, das Konzentrationen von HF-Säure und ASO im Vergleich zur Betriebszeit in einem Alkylierungsverfahren veranschaulicht.

[0025] [Fig. 12](#) ist ein Diagramm, das Konzentrationen von HF-Säure und Wasser im Vergleich zur Betriebszeit in einem Alkylierungsverfahren veranschaulicht.

[0026] [Fig. 13](#) ist ein ähnliches Diagramm wie [Fig. 11](#), das eine verlängerte Betriebszeit veranschaulicht.

[0027] [Fig. 14](#) ist ein ähnliches Diagramm wie [Fig. 12](#), das eine verlängerte Betriebszeit veranschaulicht.

Nahinfrarot-Spektroskopie

[0028] Das in dieser Patentschrift beschriebene Verfahren und die in dieser Patentschrift beschriebene Apparatur betreffen eine analytische Messtechnik auf der Basis von Nahinfrarot(NIR)-Spektroskopie, die elektromagnetische Strahlung im in [Fig. 4](#) und in [Fig. 2](#) dargestellten NIR-Bereich verwendet. Dieser Bereich des Spektrums liegt zwischen dem sichtbaren Bereich, in welchem unsere Augen arbeiten, und dem mittleren Infrarotbereich, in welchem die herkömmliche Infrarotspektroskopie durchgeführt wird.

[0029] Bei der NIR-Spektroskopie wird, wie in [Fig. 3](#) veranschaulicht, die Strahlung aus einer Halogenlampe **30** durch eine in einer Zelle **32** enthaltene Probe geleitet. Bei der prozessgekoppelten Verfahrensanalyse stammt die Probe aus dem Verfahren und kann kontinuierlich durch die Zelle fließen. Nachdem die Strahlung durch die Zelle geleitet wurde, wird sie durch ein mit **34** veranschaulichtes Zerstreuungselement in ihre verschiedenen Wellenlängen zerlegt. In einer anderen Ausführungsform, im Falle der Fourier-Transformations-Spektroskopie, wird die Strahlung durch ein Interferometer moduliert. Als nächstes wird die zerlegte oder modulierte Strahlung am Detektor **36** erfasst. Schließlich wird das Detektorsignal mathematisch in ein Spektrum umgewandelt, in welchem die Menge an absorbierter Strahlung als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet wird. Ein derartiges Absorptionsspektrum ist in [Fig. 4](#) veranschaulicht.

[0030] Wie bei der Mittel-IR-Spektroskopie reflektiert NIR die chemische Struktur der gemessenen Verbindung(en). Mit anderen Worten weist jede unterschiedliche Chemikalie ein charakteristisches Absorptionsspektrum auf. Die NIR-Messzeiten sind mit typischerweise alle ein bis drei Minuten aktualisierten Ergebnissen schnell, und die NIR-Spektroskopie ist an sich sehr präzise. Dies ist bei der Verfahrensüberwachung sehr wichtig, in welcher die Erfassung kleiner Änderungen im Verfahren und das Verfolgen der damit verbundenen Trends häufig das Hauptinteresse ist. Zudem können robuste optische Materialien wie Quarz und Saphir in den optischen Abschnitten verwendet werden. Die Verträglichkeit mit Quarzoptiken ermöglicht es, dass optische Fasern zum Leiten von NIR-Strahlung vom Spektrometer zu einem entfernten Sammelpunkt verwendet werden. Dies stellt eine erhebliche Flexibilität dafür bereit, wie der Analysator mit dem Verfahren gekoppelt ist. Optisches Multiplexen kann in Verbindung mit Faseroptiken zum Überwachen mehrerer Sammelpunkte mit dem gleichen Spektrometer verwendet werden. Die Kombination all dieser Merkmale macht die NIR-Spektroskopie zu einer der besten Analysetechniken für die prozessgekoppelte Verfahrensüberwachung. Ein geeigneter prozessgekoppelter Verfahrensanalysator zur Fourier-Transformation-IR-Anwendung ist von einer Firma mit dem Namen Applied Automation Inc. (AAI), Inc. Bartelsville, OK 74004, erhältlich. Dieser Analysator schließt eine Software ein, die zusätzlich zum Erhalt von Spektraldaten das Sammelsystem, das Waschen der Zellen usw. steuert.

Chemometrie

[0031] Mit Bezug nun auf [Fig. 4](#) ist das NIR-Absorptionsspektrum eines typischen HF-Säurekatalysators veranschaulicht. [Fig. 4](#) veranschaulicht auch die mit der Verwendung von NIR-Spektroskopie verbundene Hauptschwierigkeit. Dieses Spektrum enthält Absorptionsmerkmale, die mit jedem der Bestandteile von Interesse, d.h. HF, ASO und Wasser, verbunden sind. Bedauerlicherweise sind diese Bänder breit und überlappen sich weitgehend. Diese Überlappung schließt die Verwendung von einfachen eindimensionalen Kalibrierungsverfahren zur Quantifizierung der Probenbestandteile aus. Dieses Problem kann durch Anwenden von leistungsstärkeren mehrdimensionalen mathematischen Kalibrierungstechniken auf die Analyse der Spektraldaten bewältigt werden. Diese mehrdimensionalen mathematischen Techniken werden, wenn sie auf Verfahren chemischer Analyse angewandt werden, zusammen als Chemometrie bezeichnet. Wie hier verwendet, ist die Chemometrie die Wissenschaft in Bezug auf an einem chemischen System durchgeführte Messungen des Zu-

stands dieses Systems über die Anwendung von mathematischen oder statistischen Verfahren. Diese Technik verwendet komplexe mathematische Vorgänge wie Matrixvektoralgebra und Statistiken zum Extrahieren von quantitativen Informationen (d.h. Konzentrationen) aus äußerst verworrenen oder statistisch vermengten Daten. Die chemometrische Analyse wird typischerweise in geeigneten Hochgeschwindigkeitscomputern durchgeführt, die mit im Handel erhältlichen Softwareprogrammen laufen. Zahlreiche Softwarepakete sind gegenwärtig erhältlich, z.B. ist ein Programm mit dem Namen „Pirouette“ von Infometrics, Inc., P.O. Box 1528 Woodinville, WA 98072 erhältlich. Pirouette ist tatsächlich eine Folge von chemometrischen Programmen, die derartige Verfahren wie K-Nächste-Nachbarn-Analyse (K-Nearest-Neighbors-analysis; KNN), Hierarchische Cluster-Analyse (HCA), Hauptbestandteilsanalyse (Principal-Component-Analyse; PCA), partielle Fehlerquadratanalyse (Partial Least Squares (PLS) analysis) und Hauptbestandteilsregressionsanalyse (Principal Component Regression (PCR) analysis, einschließt. Unter diesen verschiedenen Datenanalyseverfahren sind die ersten drei zur Mustererkennung und Datenklassifikation bestimmt. Nur die letzten zwei, PLS und PCR, sind zum Konstruieren eines Kalibrierungsmodells und dessen Anwenden auf eine Instrumentantwort (z.B. ein KIR-Spektrum) zum Berechnen einer Eigenschaft einer Probe (z.B. Konzentration eines chemischen Bestandteils) bestimmt. Unter diesen beiden wird PLS am Üblichsten auf KIR-Spektraldaten angewandt, da sie im Allgemeinen die besten Kalibrierungsmodelle im Hinblick auf die Genauigkeit bereitstellt.

[0032] In der Praxis erfordert die quantitative KIR-Analyse unter Verwendung von Chemometrie eine ziemlich umfangreiche Kalibrierung. Diese Kalibrierung wird durch Analysieren eines Satzes an Proben mit bekannten Werten für alle durch NIR zu messenden Eigenschaften erzielt. Diese Kalibrierungsproben sind häufig durch ein Bezugsmessverfahren gekennzeichnet. In Fällen, in welchen die Zusammensetzung der Probe relativ einfach ist oder das Bezugsverfahren an geringer Präzision leidet, können synthetische Mischungen zur Kalibrierung verwendet werden. Ungeachtet dessen, wie die Eigenschaften bestimmt werden, wird der Kalibrierungssatz im Allgemeinen als der Lernsatz bezeichnet. Die Ergebnisse für den Lernsatz (d.h. die NIR-Spektren und Bezugsdaten) werden zum Bilden eines Kalibrierungsmodells unter Verwendung des mehrdimensionalen Kalibrierungsverfahrens verwendet. Sobald ein geeignetes Modell gebildet ist, wird es zum Berechnen der Eigenschaft oder der Eigenschaften von Interesse aus den NIR-Absorptionsspektren von unbekannten Proben verwendet. Dieses gesamte Kalibrierungsverfahren ist in [Fig. 6](#) graphisch dargestellt. Obwohl es etwas komplex ist, kann diese Vorgehensweise bei sachgerechter Durchführung genau, präzise und robust sein.

[0033] Für eine Erörterung von chemometrischen Techniken siehe z.B. Sharaf, M.A. Illmaen, D.L. und Kowalski, B.R., „Chemometrics“, Wiley, New York, 1986.

Analysatorkonfiguration

[0034] NIR-Analysatoren können in einer breiten Vielfalt an Konfigurationen mit einem Verfahren gekoppelt werden. Eine Vorgehensweise ist in [Fig. 5](#) dargestellt.

[0035] In dieser Vorgehensweise wird die Probenzelle in einem Seitenstrom angeordnet, und folglich ist vor der Analyse eine Probenkonditionierung wie Filterung und Temperaturregelung möglich. Die Verwendung einer Koppelung durch eine optische Faser bewahrt das Vermögen, den Analysator an einer entfernten Stelle zu lokalisieren.

Beispiel 1

[0036] Dieses Beispiel veranschaulicht in einer Laborumgebung erfolgreich die Durchführbarkeit des Messens von drei in einem HR-Verfahrenskatalysatorstrom enthaltenen Bestandteilen, einschließlich HF-Säure, ASO und Wasser. Die [Fig. 7-Fig. 9](#) zeigen die Beziehungen zwischen den Konzentrationen dieser drei aus den NIR-Daten berechneten Bestandteile und die entsprechenden gravimetrisch gemischten Konzentrationen. In diesen Figuren ist jeder NIR-Datenpunkt das Ergebnis einer Kreuzbewertungsanalyse, die wie folgt durchgeführt wird:

Eine Probe nach der anderen wird im Lernsatz aus dem Kalibrierungssatz ausgeschlossen. Ein chemometrisches Modell wird aus den übrigen Probendaten erzeugt. Dieses Modell wird dann zum Berechnen der mit der ausgeschlossenen Probe verbundenen Konzentration (z.B. Gew.-% HF-Säure) verwendet. Die ausgeschlossenen Daten werden zum Kalibrierungssatz rückgeführt, und eine weitere Probe wird ausgeschlossen. Ein neues Modell wird erzeugt und zum Berechnen eines neuen Ergebnisses und Fehlers (Unterschied zwischen berechnetem Ergebnis und bekanntem Wert) verwendet. Dieses Verfahren unter Verwendung des Weglassens wird für jede Probe im Lernsatz fortgesetzt.

[0037] Die gesammelten Fehler aus der Kreuzbewertungsanalyse werden zum Berechnen eines Standard-

fehlers der Kreuzbewertung (Standardabweichung der Fehler) SEV (standard deviation of the errors) verwendet. Die SEV für jeden gemessenen Bestandteil ist in der oberen linken Ecke der [Fig. 7-Fig. 9](#) aufgelistet. Diese Werte stellen die Standardabweichungen zwischen NIR und den gemischten Konzentrationen dar, die als Standardwerte verwendet wurden und folglich die Genauigkeit des NIR-Verfahrens wiedergeben. Die veranschaulichte Genauigkeit ist für alle drei Bestandteile sehr gut.

[0038] Obwohl zwischen dem prozessgekoppelten Analysator und den Laborverfahren eine Übereinstimmung nötig ist, ist in den meisten Anwendungen die Präzision wichtiger. Dies gilt, da die Messpräzision direkt bestimmt, wie klein eine Verfahrensänderung zuverlässig erfasst werden kann. Wie die nachstehende Tabelle I darstellt, ist die Präzision des NIR-Verfahrens im Vergleich mit den vorher verwendeten Laborverfahren hervorragend. Für jeden der drei Bestandteile zeigt die Wiederholbarkeit der NIR-Messung eine 30- bis 50-fache Verbesserung gegenüber dem entsprechenden Laborverfahren.

Tabelle I		
Vergleich der Messpräzision		
Bestandteil	NIR	Laborverfahren
HF-Säure	0,1%	3%
ASO	2%	80%
Wasser	0,5%	30%

[0039] Alle Kalibrierungsdurchgänge wurden wie in [Fig. 10](#) dargestellt, unter Verwendung eines Steigrohrreaktors im Labormaßstab mit einem Abscheider und einer Säurekatalysatorumwälzung durchgeführt. Die für alle spektroskopischen Messungen verwendete Probenzelle war zwischen dem Säurekatalysatorwärmeaustauscher und der Umwälzpumpe eingebaut. Für jeden Kalibrierungsdurchgang wurden bekannte Mengen an HF, Wasser und ASO gemischt und in den Reaktor überführt. Raffineriealkylat und Isobutan wurden dem Reaktor zugesetzt, und das Material wurde unter ähnlichen Bedingungen, wie diejenigen, die im Alkylierungsverfahren vom Originalmaßstab gefunden wurden, umgewälzt.

[0040] Ein FTIR-Analysator des Typs Applied Automation Advance wurde für alle NIR-Spektroskopiemessungen verwendet. Die Probenzelle war aus Hasteloy-C mit Saphirfenstern konstruiert. Der Analysator war unter Verwendung von optischen Quarzfasern mit niedrigem OH an die Probenzelle gekoppelt. Die Spektraldaten wurden unter Verwendung eines in der herkömmlichen chemometrischen Software erhältlichen partiellen Fehlerquadratalgorithmus verarbeitet. Der Versuchsaufbau schloss 16 gravimetrische Mischungen ein, die einen Konzentrationsbereich von größer als derjenige, der normalerweise in einer tatsächlichen Alkylierungseinheit anzutreffen ist, überspannte. Die nachstehende Tabelle II listet die Konzentrationsbereiche für jeden der drei Bestandteile auf.

Tabelle II	
NIR-Kalibrierung mit 16 gravimetrischen Mischungen	
Bestandteil	BEREICH
HF-Säure	80-100 Gew.-%
ASO	0-15 Gew.-%
Wasser	0-5 Gew.-%

Beispiel 2

[0041] Die im vorherigen Beispiel verwendete Alkylierungseinheit vom Labormaßstab ist in [Fig. 10](#) veranschaulicht und nachstehend vollständiger beschrieben. Diese Laboreinheit schließt einen Steigrohrreaktor **100**, eine nicht veranschaulichte Dispersionszufuhrvorrichtung, einen Säureabscheider **102**, eine Säureumwälzpumpe **104** und eine im Allgemeinen mit **106** veranschaulichte Produktsammeleinrichtung ein. Die gleiche Einrichtung wurde in diesem Beispiel verwendet, um einen Betrieb im Labormaßstab bei simulierten Verfahrensbedingungen erfolgreich darzulegen. Die NIR-Daten wurden mit einer zwischen dem Säurewärmeaustauscher **110** und der Säurepumpe **104** montierten Fließzelle **108** derart gesammelt, dass der gesamte Säurebestand während jedem Umlaufen um den Reaktor durch die Zelle **108** floss. Für jeden Durchgang wurde über den Zufuhreinlass **112** eine vorgemischte Zufuhr an Olefinen und Isobutan in den Reaktor eingebracht. Die Ausgangssäurekonzentration betrug 98 Gew.-% HF-Säure und das Ausgangswasser 2 Gew.-%. Die Säure/Kohlenwasserstoffemulsion aus dem Reaktor **100** wird zum Abscheider **102** geleitet, in welchem die Säure

zum Boden hin ausläuft und zum Reaktor rückgeführt wird. Produktkohlenwasserstoff wird oben vom Abscheider **102** entnommen und dann zum Entfernen jeglicher HF-Säure ausgewaschen und dann zur Analyse gesammelt. Säureproben wurden mit Unterbrechungen zur HF-Säure- und ASO-Bestimmung zum Bereitstellen eines Vergleichs für NIR-Werte entnommen.

[0042] Die gesammelten Ergebnisse für Durchgang #1 sind in nachstehender Tabelle III angegeben. Die Zufuhr zum Reaktor **100** ist eine Mischung aus raffinerielieferten Olefinen und Isobutan. Eine Zufuhreinbringungs Vorrichtung ist eingebaut, um die Menge an ASO zu erhöhen, die über der normal beobachteten hergestellt wurde. Dies ermöglichte, dass genug ASO für einen guten Vergleich zwischen NIR- und Standardtechniken erzeugt wurde.

Tabelle III				
NIR und traditionelle Säuretestergebnisse: MTBE-freie Zufuhr				
TOS* (Stunden)	20	44	68	92
% HF (Titration)	89,3	93,0	86,6	88,4
% ASO (Extraktion)	0,85	1,25	2,09	2,52
% H ₂ O (NIR)	1,80	2,0	2,19	2,06
GESAMT	92,0	96,3	90,9	93,0
% HF (NIR)	91,81	90,22	88,69	88,01
% ASO (NIR)	0,391	1,78	3,12	3,92
% H ₂ O (NIR)	1,80	2,00	2,19	2,06
GESAMT	94,0	94,0	94,0	94,0
*Betriebszeit				

[0043] Standard-HF-Titrations (Lösung und Titration zum Phenolphthaleinendpunkt) weisen im Allgemeinen beträchtliche Werte innerhalb 2-3 Gew.-% des NIR-Werts auf. Die durch Extraktion bestimmten ASO-Konzentrationen (nach der Neutralisierung) betrugen gewöhnlich nur 50-70% der NIR-Werte. Dies war jedoch zu erwarten, da die NIR das gesamte ASO misst, während die Extraktion überwiegend schwereres ASO (siehe nachstehend) misst. Wasser wurde nicht durch ein unabhängiges Verfahren analysiert; jedoch variierten die durch NIR bestimmten Konzentrationen nur innerhalb eines ziemlich engen Bereichs (1,8 und 2,2 Gew.-%). Die [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) zeigen die mit HF, ASO und Wasser verbundenen Trendlinien im Vergleich zu ansteigenden Betriebszeiten.

[0044] Nach **92** Stunden wurde die Zufuhr mit 570 ppm MTBE (oder ~7000 ppm auf der Basis nur von Olefin) versetzt. MTBE wird herkömmlich stromaufwärts der Alkylierungseinheit als Oxygenat für RFG hergestellt. Unter normalem Betrieb beträgt die Konzentration von MTBE in der Alkylierungszufuhr Null, jedoch sind unter abweichenden Bedingungen Grade von 1000-5000 ppm möglich und können auf Grund beschleunigter ASO-Herstellung schnelle, schädliche Folgen für die Reinheit der Säure aufweisen. Tabelle IV gibt die Ergebnisse für die Säureanalyse bei ausgewählten Betriebszeiten an. Erneut liegen die HF-Säurekonzentrationswerte von NIR innerhalb 1-2 Gew.-% der Titrationswerte. Man beachte den Anstieg von 70% in der ASO-Konzentration zwischen 92 Stunden (Tabelle III) und 113 Stunden (Tabelle IV), der die hohe Neigung zur ASO-Herstellung aus MTBE wiedergibt. Der Anstieg im ASO auf der Basis traditioneller Daten betrug nur etwa 33%.

[0045] Sowohl die NIR-, als auch die traditionellen Konzentrationsdaten zeigten einen Anstieg im ASO im Laufe der Zeit, jedoch beobachteten wir erneut mit traditionellen Daten nur etwa 50-65% des durch NIR bestimmten. gesamten ASOs. Wasser blieb relativ konstant, bis die Reinheit der Säure nach 167 Stunden angestiegen war. Zu dieser Zeit war der Katalysator nahezu deaktiviert, was eine Reduktion von ASO und Wasser und ein Anstieg in der HF-Konzentration erforderte. Die [Fig. 13](#) und [Fig. 14](#) zeigen die Trendlinien für HF, ASO und Wasser mit den MTBE-haltigen Zufuhren.

Tabelle IV				
NIR und traditionelle Säuretestergebnisse: 570 ppm MTBE-freie Zufuhr				
TOS (Stunden)	113	143	167	191
% HF (Titration)	87,3	86,4	84,2	86,0
% ASO (Extraktion)	3,35	4,0	4,7	4,7
% H ₂ O (NIR)	2,01	2,08	2,01	1,78
GESAMT	92,7	92,5	90,9	92,5
% HF (NIR)	85,3	84,4	83,3	85,0
% ASO (NIR)	6,71	7,51	8,73	7,28
% H ₂ O (NIR)	2,01	2,08	2,01	1,78
GESAMT	94,0	94,0	94,0	94,0

[0046] Einer der Schlüsselvorteile von NIR ist die schnelle Antwortzeit, und in der vorliegenden Arbeit wurden alle sechs Minuten (Zeiten von kürzer als 1 Spektrum pro Minute sind möglich) Spektren aufgenommen. Die NIR innewohnende Präzision ist ein weiterer deutlicher Vorteil, der im Vergleich mit traditionellen Labortestverfahren für HF, Wasser und ASO eine 30- bis zu 50-fache Verbesserung in der Rentabilität zeigt. Die gegenwärtige Technik ermöglicht die schnelle Bestimmung von HF, ASO und Wasser direkt und unabhängig von einander in der Gegenwart von anderen gelösten/dispergierten nicht-ASO-Kohlenwasserstoffen wie C3-, iC4-, nC4-, C5+-Alkylat usw. Dies ist ein Ergebnis des Verfahrens, in welchem die Lernsatzdaten gesammelt wurden. Die NIR-Ergebnisse summieren sich auf 94%, da die Rohdaten normalisiert wurden, um die gewöhnliche Regel von 6% von in der Säurephase gelöstem/dispergiertem Kohlenwasserstoff wiederzugeben. In allen Fällen betrug die Summe der Rohdaten für HF-Säure, ASO und Wasser zwischen 99,6 und 100%, selbst wenn, das chemometrische Modell nicht gezwungen wurde, dieses Ergebnis zu beschränken. Bei traditionellen Analysen wird die Differenz zwischen 94% und der Summe der Säurebestandteile als Hinweis auf leichtes ASO genommen. Wie diese Daten zeigen, geben die traditionellen Tests einen Hinweis auf etwa 1-3% leichtes ASO (der Titrationswert von 93% bei 44 Stunden ist wahrscheinlich ein Ausreißer) an. Die NIR-Technik ist zum Messen sowohl von leichtem als auch von schwerem ASO aufgebaut (durch den Aufbau). Dies ist der Grund für den Widerspruch zwischen NIR-Vorhersagen und Extraktionsmessungen. Leichtere ASO-Bestandteile gehen während der Probenvorbereitung für traditionelle Tests häufig verloren.

[0047] Die in den [Fig. 11-Fig. 14](#) vorliegenden „Spitzen“ treten auf, wenn Säure entweder dem Reaktor zugesetzt oder daraus entnommen wurde. Die Spitzen in den Trendlinien resultieren aus der Bildung von sich in der Zelle bildenden Gas-/Dampfblasen. Stickstoff wird als Druckquelle für Säurezusetzung und auch zum Beibehalten von konstantem Druck der Einheit verwendet. Demgemäß ergibt sich ein Druckunterschied, wenn Säure entnommen oder zugesetzt wird. Die Zelle, die sich zwischen dem Säurekühler **110** und der magnetisch angetriebenen Säureumwälzpumpenpumpe **104** befindet, ist für die Bildung von N₂-Gasblasen in der Säureleitung anfällig. Entwickeln sich Blasen, können sie leicht in der Zelle gefangen werden, da die gesamte Säure im System durch die Zelle geführt wird. Die Gasblasen bewirken schnelle Änderungen in der Länge des optischen Wegs, was zu wild schwankenden Werten führt. Die Blasen könnten durch Manipulation der Säurefließgeschwindigkeit aus dem System entfernt werden. Demgemäß ist die Bildung von Gas-/Dampfblasen ein Phänomen, das den Versuchsaufbau im Labor betrifft.

[0048] Während diese Erfindung im Hinblick auf die gegenwärtig bevorzugte Ausführungsform zur prozessgekoppelten Analyse von vier Bestandteilen, einschließlich HF-Säure, ASO, Wasser und Sulfolan in einem HF-Alkylierungsverfahren beschrieben wurde, könnte der Analysator zum Analysieren anderer Verfahrensströme verwendet werden. In einem Alkylierungsverfahren könnte eine Anzahl an anderen Messungen vorgenommen werden. Diese könnten Konzentrationsmessungen des Alkylatprodukts sowie des Isobutan- und Olefinzufuhrstroms einschließen.

[0049] Für den Alkylatproduktstrom ist es übliche Praxis, die Researchoktanzahl (RON) sowie Konzentrationen von Trimethylpentanen (TMPs) und Dimethylhexanen (DMHs) periodisch zu prüfen und zu messen, und diese Variablen können unter Verwendung von NIR-Techniken mit ausgezeichneten Ergebnissen gemessen werden. NIR könnte auch zum Überwachen des Verhältnisses von Isobutan zu Olefin in der Zufuhr oder der Reinheit des umwälzenden Isobutanstroms verwendet werden.

[0050] Demgemäß sind sinnvolle Variationen und Modifikationen durch den Fachmann möglich, und derartige Modifikationen und Variationen liegen innerhalb des Umfangs der beschriebenen Erfindung und der beigefügten Ansprüche.

Patentansprüche

1. Verfahren zur online Konzentrationsbestimmung von mindestens drei Bestandteilen in einem flüssigen Gemisch, das unbekannte Konzentrationen eines Säurekatalysators zur Kohlenwasserstoffumwandlung, eines säurelöslichen Öls (acid-soluble-oil; ASO) und von Wasser enthält, wobei das Verfahren zur Bestimmung der drei Bestandteile die folgenden Schritte umfasst:

(a) Aufzeichnen eines elektromagnetischen Absorptionsspektrums für das flüssige Gemisch über dem Nahinfrarot-Wellenlängenbereich von 1250 nm bis 2200 nm;
 (b) Verwendung von Daten des Absorptionsspektrums in einer chemometrischen Analyse zur Bestimmung der Konzentration des Säurekatalysators und des ASO im flüssigen Gemisch; und
 (c) hauptsächliche Verwendung des Datenanteils aus dem Absorptionsspektrum in einem Bereich von 1925 nm bis 1945 nm in der chemometrischen Analyse zum Vorhersagen der Wasserkonzentration im flüssigen Gemisch.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das flüssige Gemisch in einem Seitenstrom von einem Säurekatalysatorrückführstrom in einem Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren erhalten wird und das flüssige Gemisch einen fließenden Probenstrom umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Säurekatalysator Flusssäure (HF) umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das flüssige Gemisch zusätzlich einen Zusatz enthält und das Verfahren zur online Vorhersage der Konzentration eine vierfache Vorhersage der Bestandteilkonzentration umfasst, die zusätzlich den folgenden Schritt einschließt:

Verwendung von Daten aus dem Absorptionsspektrum in einer chemometrischen Analyse zur Bestimmung der Konzentration des Zusatzes im flüssigen Gemisch.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Zusatz Sulfolan umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das elektromagnetische Absorptionsspektrum mit einem Spektrometer/Analysator erhalten wird, das/der mit einem Lernsatz von gravimetrisch gemischten Proben kalibriert ist und das Spektrometer/der Analysator unter Verwendung einer Technik unter Verwendung des Weglassens einer Probe kalibriert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die chemometrische Analyse in einem Computer durchgeführt wird, der mit einem chemometrischen Modell zur Vorhersage der mindestens drei Bestandteile programmiert ist.

8. Vorrichtung zur online Konzentrationsbestimmung von mindestens drei Bestandteilen in einem flüssigen Gemisch, das eine unbekannte Konzentration eines Säurekatalysators zur Kohlenwasserstoffumwandlung, eines säurelöslichen Öls (ASO) und von Wasser enthält, wobei die Vorrichtung umfasst:

(a) ein Mittel zum Aufzeichnen eines elektromagnetischen Absorptionsspektrums für das flüssige Gemisch über dem Nahinfrarot-Wellenlängenbereich von 1250 nm bis 2200 nm;
 (b) ein Computermittel, geeignet zur Verwendung von Daten des Absorptionsspektrums in einer chemometrischen Analyse zur Bestimmung der Konzentration des Säurekatalysators und des ASO im flüssigen Gemisch; und
 (c) ein Computermittel, geeignet zur hauptsächlichen Verwendung des Datenanteils aus dem Absorptionsspektrum in einem Bereich von 1925 nm bis 1945 nm in der chemometrischen Analyse zum Vorhersagen der Wasserkonzentration im flüssigen Gemisch.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, zusätzlich umfassend:
 eine Probenzelle; und

ein Seitenstrommittel zum Erhalt des flüssigen Gemischs aus einem Säurekatalysatorrückführstrom in einem Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren und Leiten des flüssigen Gemischs zur Probenzelle.

10. Vorrichtung nach Anspruch 8, wobei das flüssige Gemisch zusätzlich einen Zusatz enthält und die Apparatur zur online Vorhersage eine vierfache Vorhersage der Bestandteilkonzentration im flüssigen Gemisch umfasst, wobei die Vorrichtung zusätzlich einschließt:

ein Computermittel zur Verwendung von Daten aus dem Absorptionsspektrum in einer chemometrischen Analyse zur Bestimmung der Konzentration des Zusatzes im flüssigen Gemisch.

11. Vorrichtung nach Anspruch 8, wobei das Mittel zum Aufzeichnen des elektromagnetischen Absorptionsspektrums für das flüssige Gemisch ein Spektrometer/einen Analysator umfasst, wobei die Vorrichtung zusätzlich umfasst:

ein Mittel zum Kalibrieren des Spektrometers/Analysators, umfassend einen Lernsatz von gravimetrisch gemischten Proben, und

wobei das Computermittel mit einem chemometrischen Modell zur Vorhersage der mindestens drei Bestandteile, die auf das aufgezeichnete elektromagnetische Absorptionsspektrum reagieren, umfasst.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

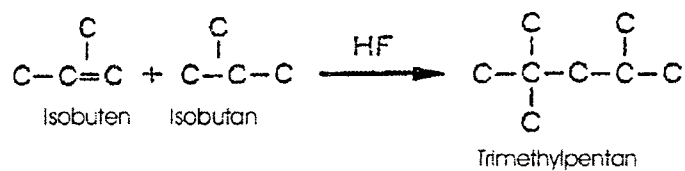


FIG. 1

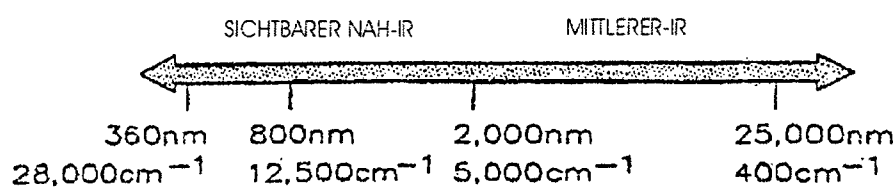


FIG. 2

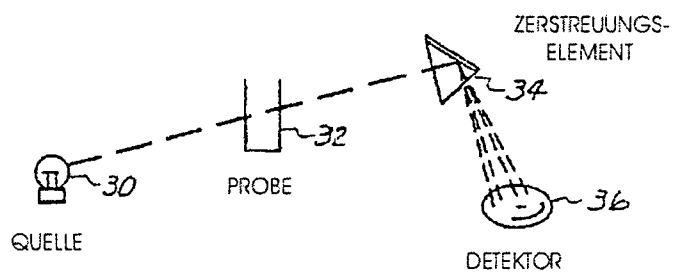


FIG. 3

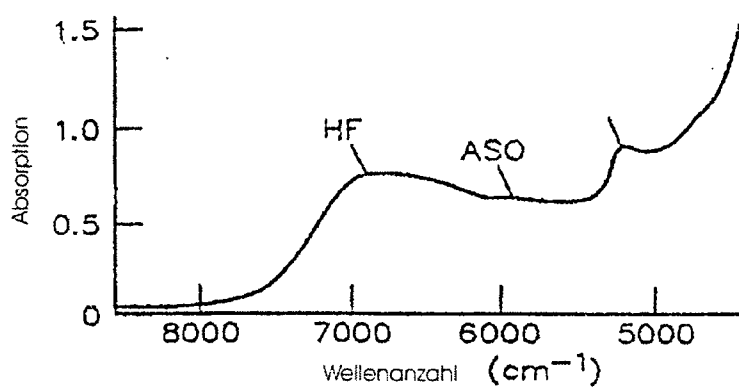


FIG. 4

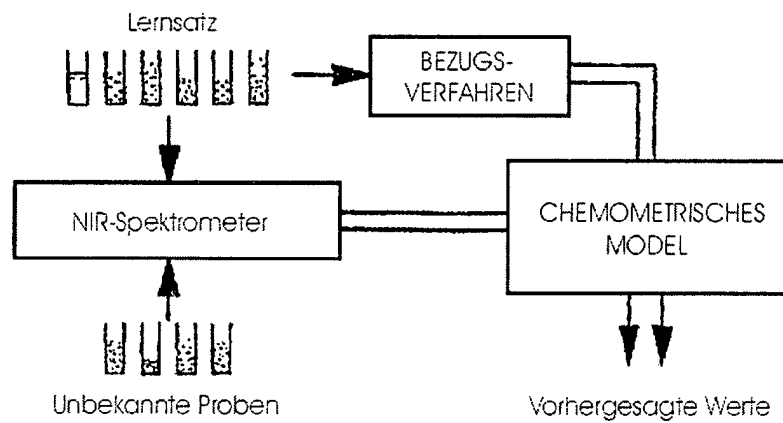
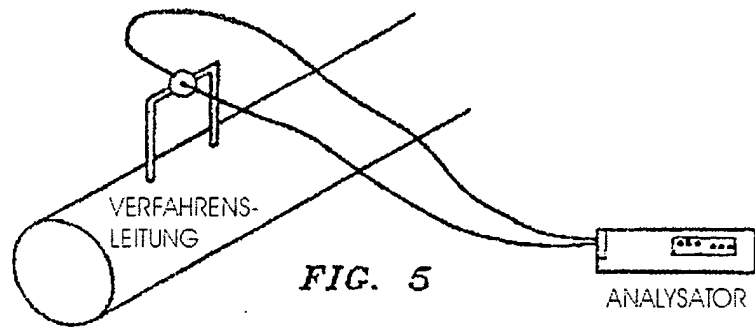


FIG. 6

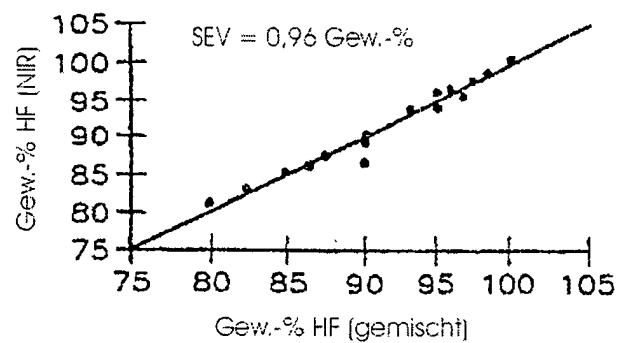


FIG. 7

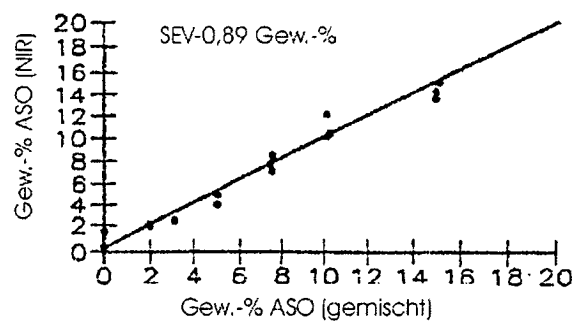


FIG. 8

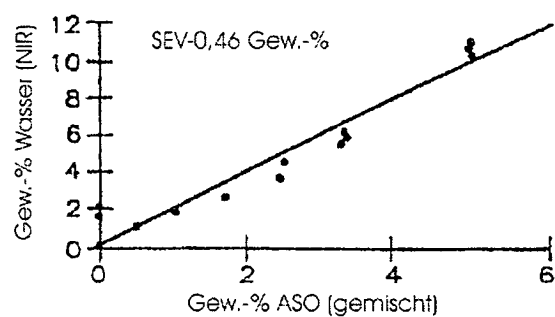
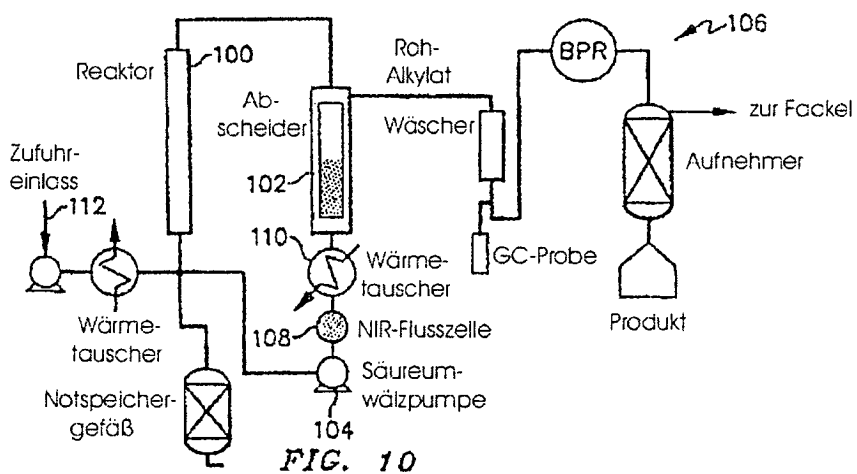


FIG. 9



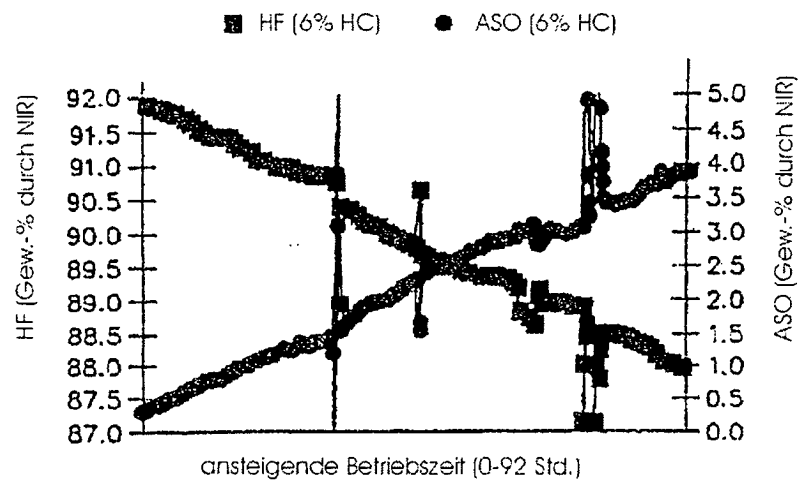


FIG. 11

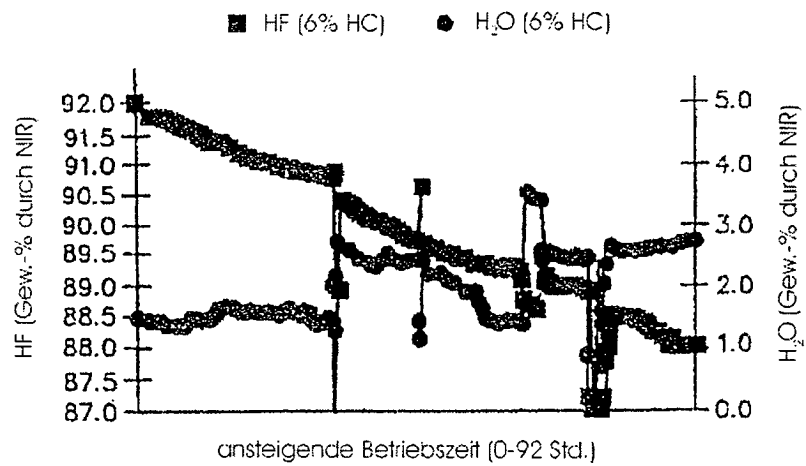


FIG. 12

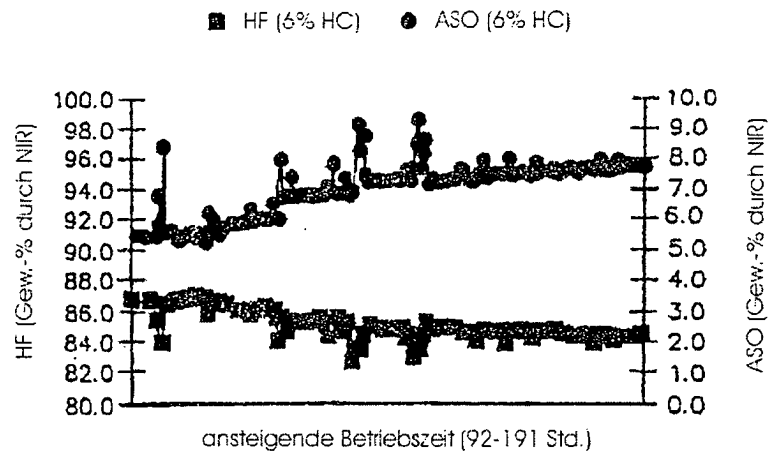


FIG. 13

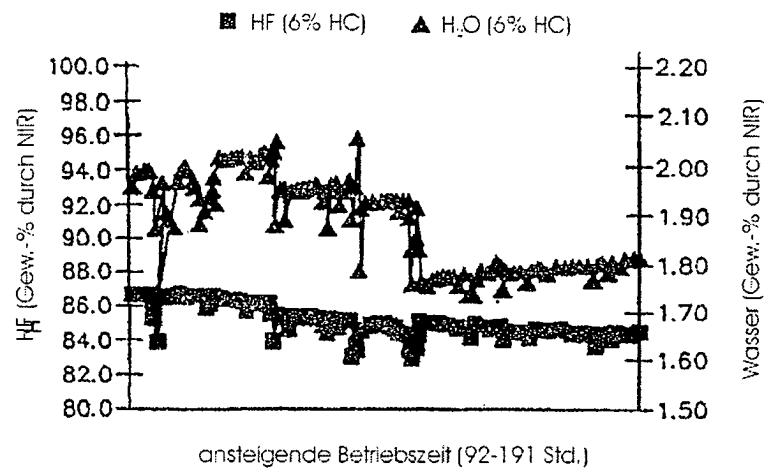


FIG. 14