



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94113527.6

[51]Int.Cl⁶

B01J 19/00

[43]公开日 1996年2月14日

[22]申请日 94.12.26

[30]优先权

[32]93.12.30[33]US[31]176,612

[71]申请人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马

[72]发明人 M·W·索姆普森

J·S·奥尔森

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

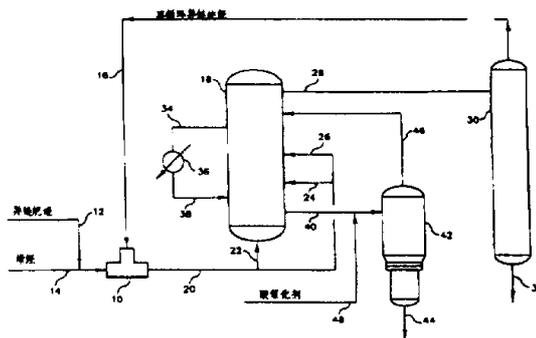
代理人 徐汝巽

权利要求书 5 页 说明书 10 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 有内部酸冷却区的烷基化反应器

[57]摘要

本发明提供了改进的烷基化方法和反应器设备，使用含有立式反应器管、酸沉降器和酸冷却器的容器，烃从立式反应器管下部导入，与酸催化剂混合，经立式反应器管道向上，进入酸沉降器，在酸沉降器中，烷基化物与酸催化剂分离，流出容器。由酸沉降器来的酸催化剂在内部酸冷却器中冷却，再返回立式反应器管的下方区域。



权 利 要 求 书

1. 使物料与酸催化剂接触以生产产品的设备,该设备包括:
分成上部和下部的垂直放置的容器;

含于该容器中并位于该上部的酸沉降器;

垂直安置在所说容器中的立式反应器管,它具有与所说的下部流体连通的入口和与所说的酸沉降器流体连通的出口;

在所说的下部将所说的物料导入所说下部腔室的第一装置,使所说物料通过所说立式反应器管与所说下部中所含的酸催化剂一起向上移动;

在所说容器中位于所说沉降器下方的冷却装置,它与所说酸沉降器和所说的容器下部流体连通,使所说沉降器来的酸催化剂流入所说冷却装置,在此被冷却并相继流入所说容器的下部。

2. 权利要求 1 的设备,其中所说的冷却装置是垂直安置在所说容器中的壳管式热交换器,该交换器包括一有热交换流体入口和出口的壳;形成许多平行管排的许多垂直安置的管子,每管均有上管端和下管端;与所说酸沉降器和所说每管的上管端流体连通的酸入口;与所说的各管的下管端和所说容器的下部流体连通的酸出口。

3. 权利要求 2 的设备,其中所说的立式反应器管是基本上沿

所说容器的中心垂直轴安置的，所说的壳管式热交换器基本上平行于立式反应器管并与之有一空间隔。

4. 权利要求 1 的设备，其中导入物料的第一装置包括一将物料注入并进入立式反应器管的喷嘴。

5. 权利要求 1 的设备，进一步包括导入物料的第二装置，其中所说的第二导物料装置将所说物料上述的第一装置的上方导入并进入所说的立式反应器管内。

6. 使含烯烃和异链烷烃的烃混合物与酸催化剂接触以生成烷基化产物的设备，该设备包括：

具有上部和下部的垂直安置的容器；

含于所说容器中并置于其上部的酸沉降器，在所说的酸沉降器中所说的酸催化剂与所说的烷基化物分离，由于酸催化剂的密度大于所说烷基化物的密度，酸催化剂流向沉降器之底部；

在所说容器中垂直安置的立式反应器管，它有一与所说容器下部流体连通的入口和与酸沉降器流体连通的出口；

导入所说烃混合物的第一装置，其中所说的第一装置将所说烃混合物从所说的容器下部导入所说容器，使所说的烃混合物携带含于所说容器下部的酸催化剂向下运动通过所说的立式反应器管；

导入所说烃混合物的第二装置，其中所说的第二装置将所说烃混合物导入第一装置上方的立式反应器，使所说烃混合物向上

运动通过所说的立式反应器；

垂直安置在该容器中的热交换器，所说的热交换器包括具有热交换液体入口和出口的壳；形成许多平行管排的垂直安置的许多管，各管均有上管端和下管端；与所说酸沉降器和各管上管端流体连通的酸入口；与所说的各管下管端和容器下端流体连通的酸出口，该热交换器置于酸沉降器的下方，使沉降器来的酸催化剂流入所说的酸入口并经该管相继从酸出口流出并进入容器的下部。

7. 一种烷基化方法，该方法包括：

a) 将异链烷烃和烯烃混合物导入垂直安置的容器下部，该容器含有分别的液体酸催化剂流，使所说的烃混合物和酸催化剂合并向上运动通过含于该容器中垂直安置的立式反应器管并在该处在酸催化剂存在下使烯烃与异链烷烃反应形成反应烃；

b) 将所说酸催化剂和反应烃通过含于所说容器上部的酸沉降区，由于所说的反应烃密度小于所说的酸催化剂，密度较小的反应烃向上流动，密度较大的酸催化剂向下流动，使所说酸催化剂与所说反应烃分离；

c) 将所说的酸催化剂通入含于所说容器中并置于所说酸沉降器下方的至少一个冷却区，其中当所说酸催化剂不断下流，即被冷却剂进行间接热交换而冷却以形成冷却的酸催化剂。

d) 将所说的冷却了的酸催化剂通入所说的垂直安置的容器

下部成为被分离的液体酸催化剂流。

8. 权利要求 7 的方法, 其中所说的烃混合物是用以多股液流将烃混合物喷入所说的容器下部。

9. 权利要求 8 的方法, 进一步包括将附加量的烃混合物加到所说立式反应顺管内并在所说的容器下部以上。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所说的附加烃混合物以多液流方式将所说烃混合物导入所说的立式反应器管。

11. 一种烷基化方法, 该方法包括:

a) 将异链烷烃和烯烃混合物的多个液流导入含有分离的酸催化剂液流的垂直安置的容器下部, 使所说的烃混合物与所说的酸催化剂混合并向上运动通过置于所说容器中央的立式反应器管;

b) 将多个所说烃混合物的附加液流导入所说立式以应器管并在所说容器下部之上;

c) 在酸催化剂存在下在立式反应器管中反应所说的烯烃与异链烷烃以形成反应烃;

d) 随之将所说的酸催化剂和所说的反应烃通入所说容器上部的酸沉降区, 由于所说反应烃的密度小于所说酸催化剂密度, 使所说的密度较小的反应烃流向上方、所说的较密的酸催化剂流向下, 将权催化剂与反应烃分离。

e) 然后将所说的酸催化剂通入含于所说容器中并置于酸沉

降器下方的至少一个冷却器中,其中当酸催化剂不断向下流动,即被冷却剂以间接热交换的形式形成冷却的酸催化剂;

f)将所说的冷却的酸催化剂通入所说容器的下部作为分别的液体酸催化剂流。

说明书

有内部酸冷却区的烷基化反应器

本发明涉及烃的烷基化，本发明的一方面涉及有内部酸冷却器的低存量烷基化反应器。

烷基化是烷基添加到有机分子上的反应。因此，异链烷烃可与烯烃反应生成分子量较高的异链烷烃。工业上的概念是根据在酸催化剂的存在下用 C_2-C_5 烯烃与异丁烷以生产所谓的烷基化物的反应。此烷基化物在汽油生产中是有价值的调合组分，这不仅是由于它的高辛烷值，也由于其对辛烷促进添加剂的敏感性。

在历史上，工业烷基化法是在相对低的温度条件下使用氢氟酸或硫酸催化剂，酸的浓度最好维持在 88—94wt%，其方法是不断加入新的酸和不断放出废酸。

与烃的催化烷基化有关的一个主要问题是烷基化催化剂的处理，即经过反应和回收系统的各部分的催化剂的输送。酸催化剂特别加重了此问题。如氢氟酸、硫酸等。它们均需考虑环境与安全、酸的消耗和废物处置等共同的固有缺点。催化烷基化的另一问题是烷基化反应产生的热的消散以避免过热和反应物聚合的问题。因此，在烷基化反应中开拓处理烷基化催化剂和反应物的更安全和更有效的

方法一直是很重要的。

本发明的目的是用减少所要求的酸体积并保持反应器中必须的酸浓度以提供较安全的烷基化装置。

本发明的另一目的是最大程度减小酸漏入大气中的可能性以提供较安全的烷基化方法。

本发明提供了一种将物料与酸催化剂接触以产生产品的设备，该设备包括有上部和下部的垂直安置的容器；置于该容器中上部的酸沉降器；在该容器内垂直安置并有和所说的下部流体连通的入口和与酸沉降器流体连通的出口的立式反应器管；向该容器底部导入所说物料使所说物料携带容器下部所含的酸催化剂向上流动的装置；在所说容器中位于所说酸沉降器之下的冷却装置，该装置与所说酸沉降器和所说的容器下部流体连通，使所说的酸催化剂从所说的酸沉降器流入冷却装置而被冷却，然后流入所说容器下部。

本发明另一方面是提供一烷基化方法，该方法包括

将异链烷烃和烯烃的烃混合物导入含有分别的流体酸催化剂流的垂直安置的容器下部，使烃混合物与酸催化剂混合并向上流动通过容器中的垂直安置的立式反应器管，在立式反应器管中，异链烷烃在酸存在下与烯烃反应。随后，酸催化剂和反应烃被通入含于容器上部的酸沉降区，在此酸催化剂由于反应烃的密度比酸催化剂小使密度较小的烃向上流、密度较大的酸催化剂向下流而与反应烃分离，接着，酸催化剂被通入含于容器中的至少一个冷却区，在其中酸

催化剂不断下流而被冷却剂以间接热交换方式形成冷却的酸催化剂。最后,被冷却的酸催化剂被通入垂直安置的容器的下部作为分别的液体催化剂流。

图 1 是可用本发明的设备的烷基化方法的简化图解说明。

图 2 是本发明的反应器部分剖面立视图。

图 3 是沿图 2 中的 3—3 线的部分剖面立视图。

图 4 是沿图 2 中 4—4 线的设备下部的一部分的横截面图。

图 5 是有四个内部热交换器的本发明的设备类似于图 4 的横截面图。

图 6 的立视图是除去一部分外壳而较清楚地说明内部结构,显示了适用于本发明设备的热交换器。

图 7 是沿图 6 的 7—7 线的热交换器下部横截面图。

参阅图 1,异链烷烃、烯烃物料和再循环的异链烷烃经管道 12、14 和 16 进入物料再循环混合器。得到的烃混合物通过管 20、22、24 和 26 装入烷基化反应器。烃混合物只通过管道 22 由反应器底部装入烷基化反应器 18,或者也可把烃混合物物料流分成两个或更多的物料流,第一物料流经管道 22 从反应器底部进入烷基化反应器 18,其他的物料流在反应器的较高的位置处进入反应器,例如通过图 1 中的管道 24 和 26 进入反应器都是属于本发明范围。烃混合物在反应器 18 中与液体酸催化剂接触,使异链烷烃与烯烃反应生产烷基化物。

许多烷基化催化剂都可用作本发明的烷基化方法和反应器的酸催化剂，包括熟知的催化剂如硫酸、氢氟酸(HF)、磷酸；金属卤化物如氯化铝、溴化铝等，或其他烷基化催化剂，但优选氢氟酸。

烃混合物和催化剂接触后，烷基化反应器 18 中的烷基化产物和酸催化剂以及其他任何未反应的烃和任何烷基氟化物副产品被送入沉降器，在沉降器中，由重力作用，较轻的烃与较重的酸催化剂分离，使较轻的烃（包括烷基化产物）流向反应器 18 的顶部，较重的酸催化剂流向反应器 18 的底部。接着，烷基化物经管道 28 从反应器顶中取出并进入分馏器 30。将未反应的异链烷烃与烷基化物分离。未反应的异链烷从分馏器 30 顶部蒸出，经过管道 16、混合器 10 和管道 20 再循环回烷基化反应器 18。烷基化产物经管道 32 从分馏器底部收集。

在烷基化反应器 18 中向下流动的流体酸催化剂被反应器内部的热换热器冷却。冷却剂经管 34 流出反应器，经冷却器 36，通过管 38 再进入反应器。

另外 另外，当使用 HF 催化剂时，HF 催化剂可经管 40 从反应器抽取。管 40 中的 HF 催化剂被导入酸再生容器 42。酸再蒸容器 42 的残渣通过管 44 被除去并经处理产生酸溶油(ASO)产品。HF 催化剂从酸再生容器 42 的顶部放出，并经管 46 导入烷基化反应器 18 中的沉降器。另外，需要时可将补充的 HF 经管 48 导入管 40。

现参见图 2、3 和 4，可以看到有反应器内部剖视的立视图。图 3

是图 2 沿 3—3 线切开的反应器 18, 有部分反应器被切掉以更好地说明其内部结构。反应器 18 包括垂直安置的容器 19, 立式反应器管 50(竖直安装在容器 19 内), 沉降器 60, 热交换器 68 和 70 和室 58。容器 19 最好是双壁容器, 它具有包括室 58 的下部分和包括沉降器的 60 的上部分。立式反应器管 50 和热交换器 68 和 70 包含于容器 19 内并延伸至容器 19 的上部分和下部分之间, 均与沉降器 60 和室 58 流体连通。

烃混合经管 22 进入反应器, 也可通过管 24 和 26 进入。进入反应器后, 由管 22 进入的烃混合物被置于立式反应器管 50 下面的室 58; 烃混合流体最好是通过喷雾或注射装置如喷嘴 53 置入。附加的烃混合物可经管 26 和 24 导入反应器并导入立式反应器管 50。进入管 24 和 26 的烃混合物最好是用类似于通过管 22 烃混合物的喷雾或注射装置导入管 24 和 26。通过喷嘴 52 进入的烃混合物与含于烷基化反应器 18 下部分(如室 58) 的酸催化剂混合。由于烃的低密度和喷嘴 52 给予它的速度, 一般将带着室 58 的酸催化剂经立式反应器管向上流动。烃混合物与酸催化剂经立式反应器管 50 向上流动, 其中的烯烃和链烷烃将发生反应形成烷基化物。另外, 喷嘴 54 和 56 导入的烃混合物将加到上流的物料中去, 其中的异链烷烃和烯烃将起反应形成附加的烷基化物。

从立式反应器 50 来的含烷基化产物、未反应烯烃、异链烷烃和酸催化剂以及副产物的流出物将流入沉降室 60。沉降室 60 含筛盘

62 以提供自管 46 的酸的附加接触并有助于酸催化剂与烷基化物的分离。在沉降室 60 中，反应器流出物中比酸催化剂密度小的烃将趋于流向沉降室 60 的顶部，经管 28 流出烷基化反应器 18。立式反应器流出物中的酸催化剂和经管 46 导入的附加酸催化剂将趋于向下流入喷嘴 64 和 66，因为酸催化剂较重于流出物中的烃重。通常，最好在反应器 18 中保持足够的酸催化剂以使其在沉降器 60 中的水平保持在立式反应器管 50 顶部之上。

喷嘴 64 和 66 中的酸催化剂经短管 72 和其相连的热交换器端帽 74 和短管 76 和其相连的热交换器帽 78 分别进入热交换器 68。酸催化剂将由重力作用经管 80 和 82 下流入热交换器 68 和 70。流经热交换器 68 和 70 的酸催化剂被流经热交换器壳壁的冷却剂冷却。冷却剂经管 38 进入热交换器 68 并从管 34 流出。相同，冷却剂经管 39 进入热交换器 70 并经管 35 流出。冷却的酸催化剂经热交换器端帽 84 和 86 分别流出热交换器 68 和 70，进入室 58，再经管 40 流出，在酸再生容器中作处理。

在图 4 中，可见图 2 和 3 的本发明的具体实施方案的截面图，截面图取沿图 2 的 4—4 线。图 4 为图 2 的具体实施方案的热交换器 68 和 70 与立式反应器图 2 的管 50 间的相对位置。

现参见图 5，是类似于图中的截面图。图 5 中说明的烷基化反应器与图 4 者不同之处在于图 5 的具体实施方案用了四个热交换器 68、69、70 和 71。

图 6 和 7 说明了本发明中适用的热交换器。热交换器 70 是具有壳 90 和管板 92 和 94 的管壳式热交换器。许多垂直安置的管 82 从管板 92 延伸至管板 94。管 82 组成许多平行的管排,每管有上管端 93 和下管端 95。挡板 96 是支持这些管子的并将液流通过热交换器的壳侧。

在操作时,从喷嘴 66 来的酸催化剂进入短管 76 并流入热交换器端帽 78,酸催化剂从此处在管 82 中分布并流经管 82。酸催化剂经上管端 93 进入管 82,在通过管 82 时,酸催化剂被壳侧冷却剂间接热交换而冷却。各管均与端帽 86 和管 98 流体连通。因而酸催化剂经下部管端 95 流出管 83 并进入热交换器端帽 86,再流入管 98。管 98 是与图 2 中的室 58 流体连通的,壳侧冷却剂经管 39 进入热交换器的壳侧并经热交换器向上流动。壳侧液流由挡板 96 导向,经管 35 流出热交换器的壳侧,并在冷却后再循环至管 39 进一步进行热交换。

热交换器 70 有支承托架 100 和 102,用来帮助在烷基化反应器中支承热交换器。热交换器的支承情况可见于图 2,托架 100 和 102 可以看到是放在它们配套支承体 104 和 106 上的。支承体 104 和 106 是连接在烷基化反应器壳 19 和立式反应器管上的。相似地,热交换器 68 有支承托架 100 和 108,它们是支承在其配套支承体 114 和 112 上的。

现再回到图 6,短管 76 可以从嘴 66 和热交换器端帽 78 上卸

下,使热交换器可以经嘴 66 和反应器容器顶从烷基化反应器容器 19 取出。因而热交换器可以取出进行维修。但是,使用其他方法取出热交换器进行维修也在本发明范围之内。其他方法包括在烷基化反应器容器 19 的底部提供法兰孔从底部取出热交换器或在反应器侧提从法兰检修板并从检修板孔滑出热交换器。

如上所述和图中所说明,本发明的烷基化反应器由于将冷却器直接置于沉降器下方因而减少了整个烷基化反应过程中必需的酸存量,所以就取消了反应器、沉降容器和酸冷却器之间所需要的水平管道,加之本发明减少了沉降器、热交换器和立式反应器管之间必需的垂直管道而进一步降低了酸存量。最后,由于将立式反应器管、沉降器和酸催化剂热交换器限定在同一容器中(最好是双壁容器),本发明减少了酸催化剂泄漏入大气中的可能性。

下面的对照例和实施例说明使用外部冷却区的烷基化方法所需的酸存量与使用内部冷却区的反应器的烷基化方法所需酸存量的比较。所述的反应器未曾实际造出,烷基化过程也未实际进行;各烷基化方法的酸催化剂要求量是根据各反应器设计和任何沉降器或冷却器设计条件算出来的。

对照例

对照例的酸存量是为有二反应器、一沉降器和四个冷却器的烷基化反应过程计算的,将被处理的烃和 HF 催化剂导入二反应器中,每一反应器包括一直径 48 英寸的管。反应器流出物被导入沉降器。

沉降器直径为 20.5 英尺, HF 催化在此被分离出来并经管道送入四个冷却器。每一冷却器有直径为 1 英寸的管子 1,896 根。催化剂在冷却器中冷却后, 通过管道再送回反应器。通过反应器的总烃(HC)流和 HF 催化剂流, 以及所需的总酸存量示于表 1。

实施例

HF 催化剂存量是为本发明的烷基化过程计算的, 使用有中心反应器管的反应器容器、沉降器在反应器管之上。具有四个冷却器。被处理的烃导入反应器管道与 HF 催化剂混合并将 HF 引向上通过反应器管, 反应器管直径 54 英寸。反应器的流出物进入直径为 20.5 英尺的沉降器, 在此 HF 催化剂从流出物分离出来, 一般是向下流入冷却器。每一冷却器有 1 英寸直径的管子 1,857 根。催化剂冷却后进入容器底部, 在此处再与进入反应器管道的烃混合。流经反应器管道的烃(HC)和流经反应器的 HF 催化剂以及所需的总酸存量示于表 1。

表 1

	对照例	实施例
反应器 HC 流	1,191,907lb/hr	1,191,907lb/hr
反应器 HF 流	8,148,549lb/hr	8,148,549lb/hr
总酸存量	454,417lb/hr	147,107,5lb/hr

从实施例可见, 本发明的方法和设备比先有技术的烷基化方法和设备优越, 包括减少了所需的酸存量。

合理的变化和改良,很明显,对于本领域技术人员来说都不能脱离本发明的精神和范围。

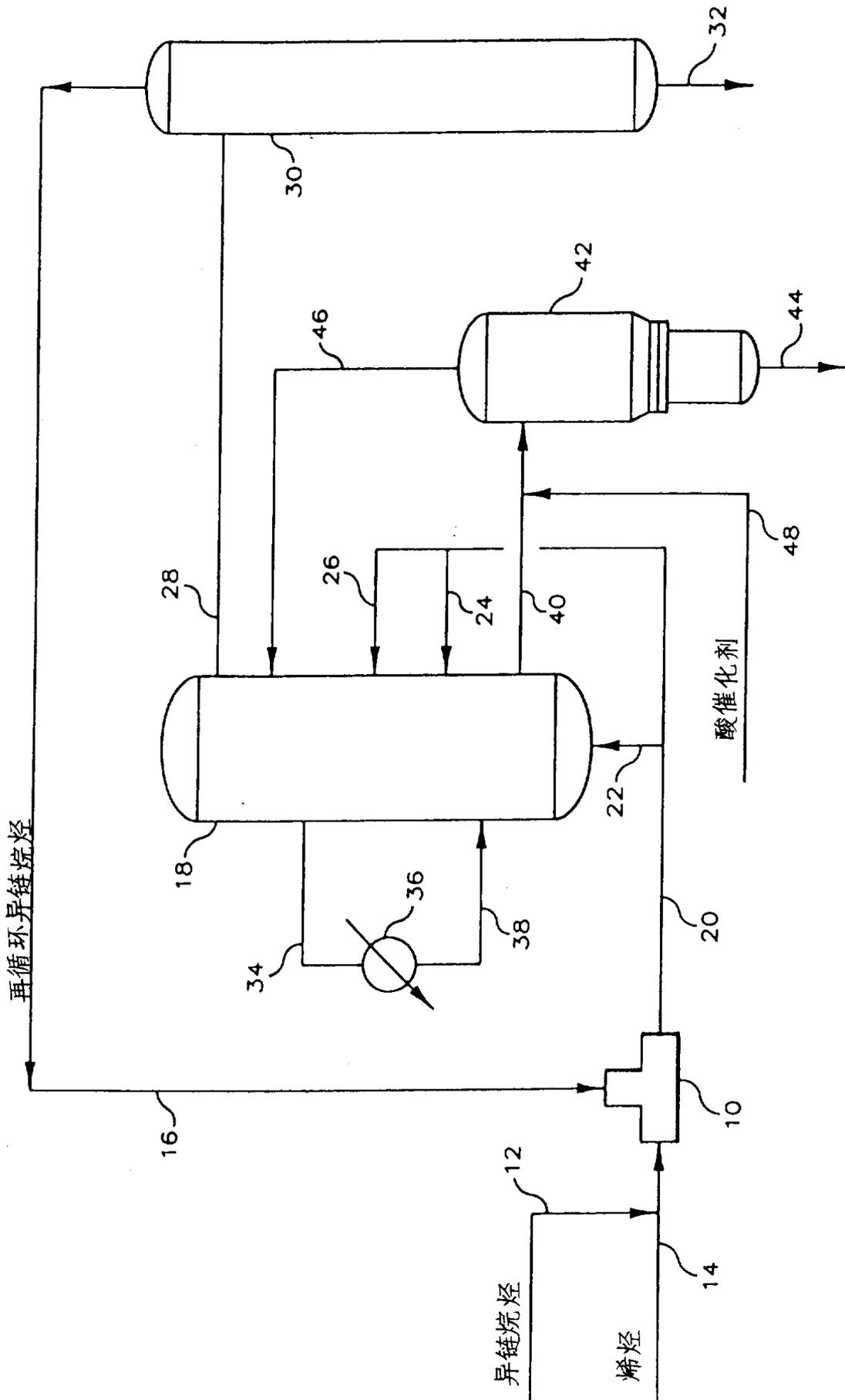


图 1

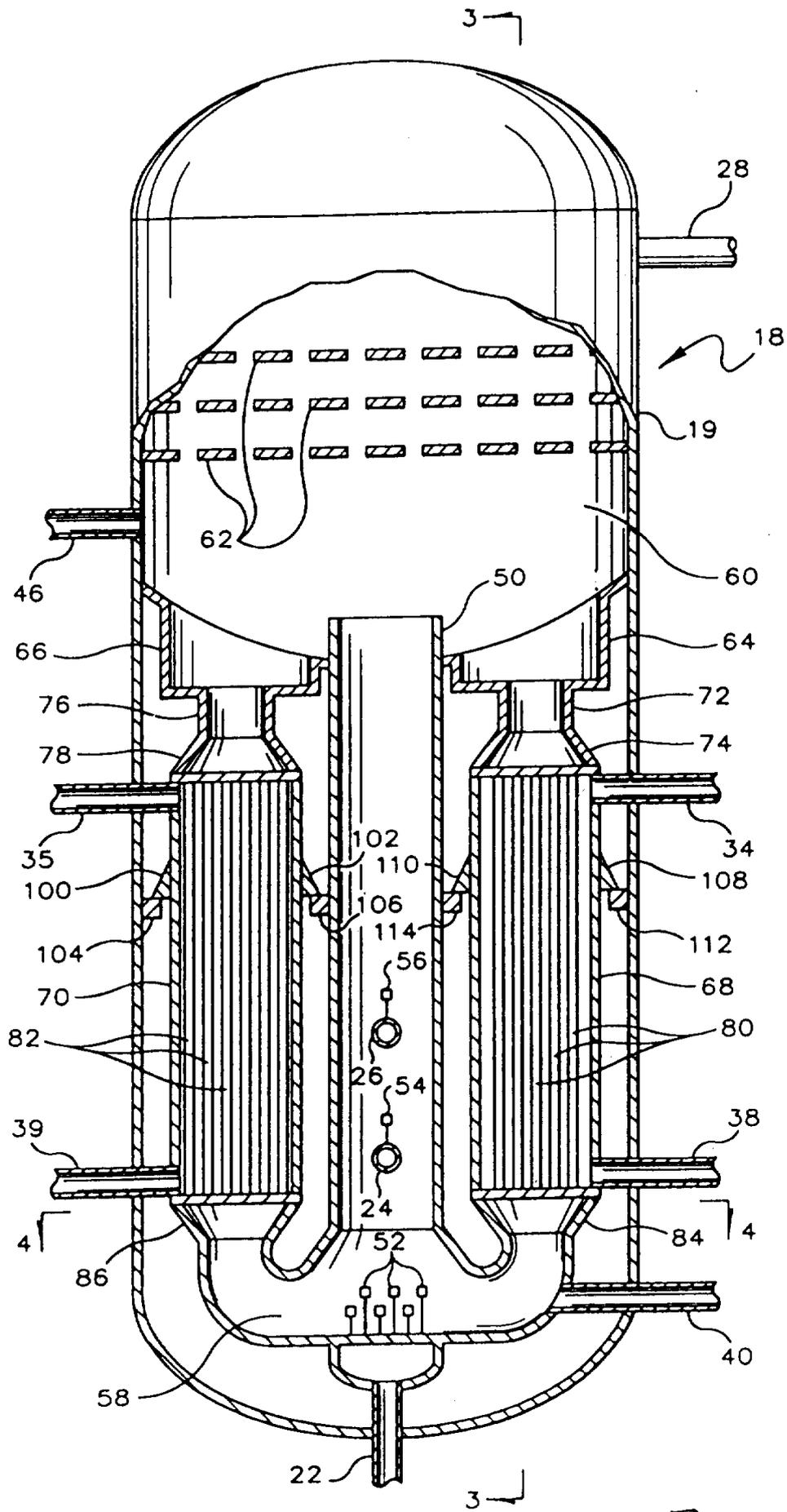


图 2

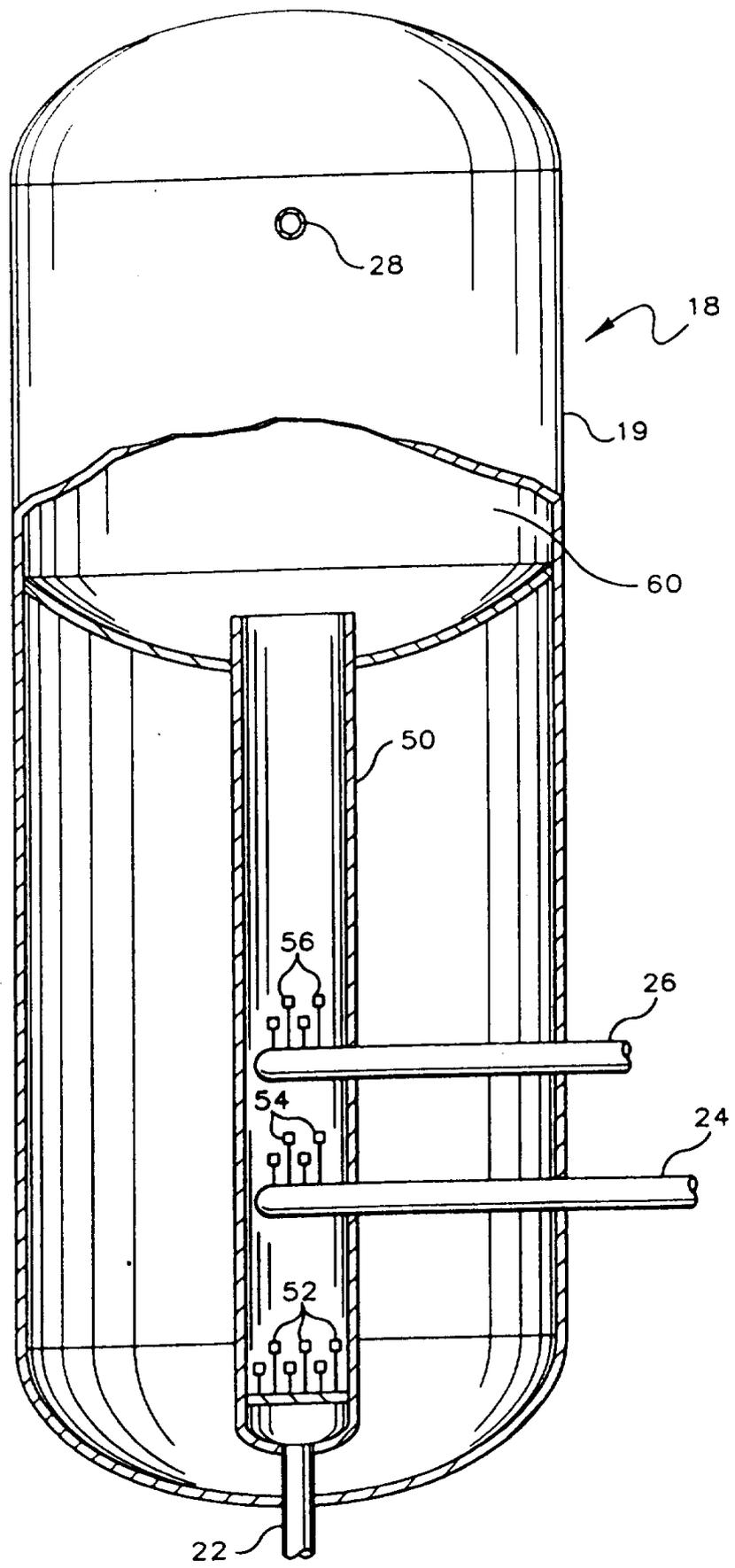


图 3

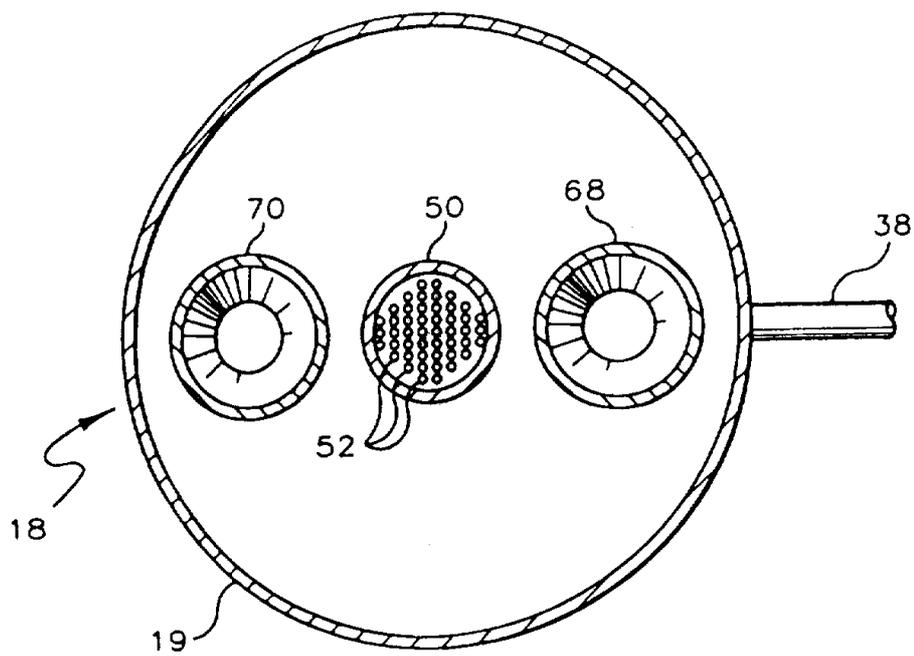


图 4

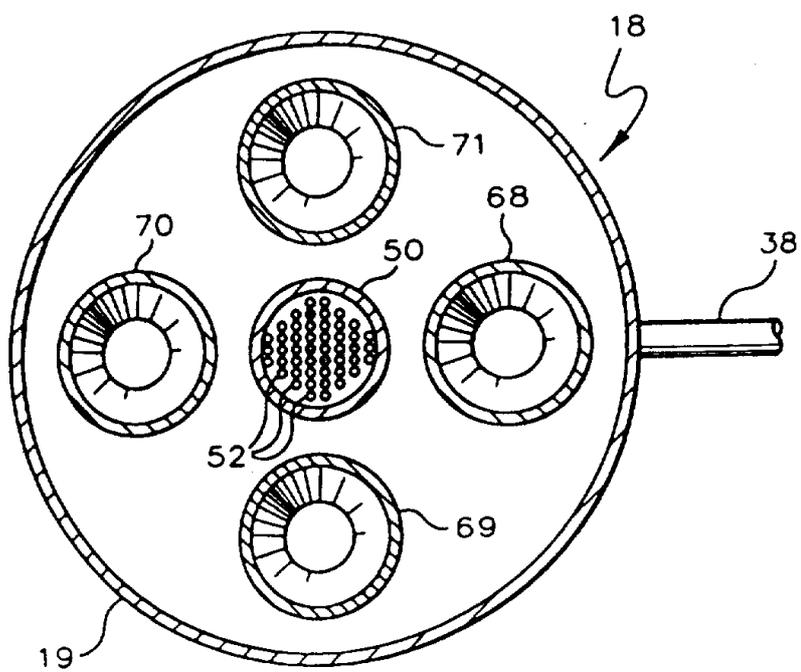


图 5

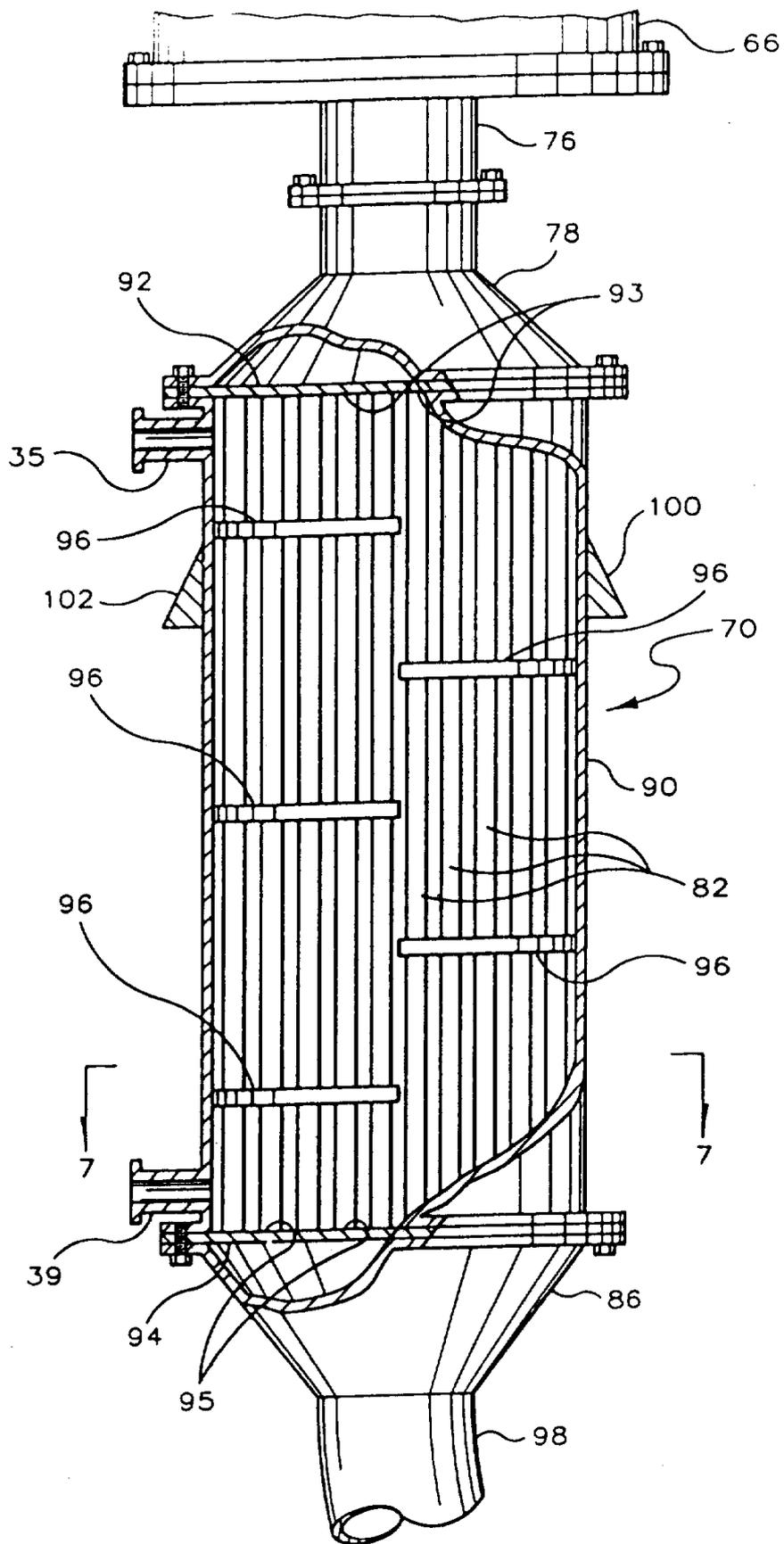


图 6

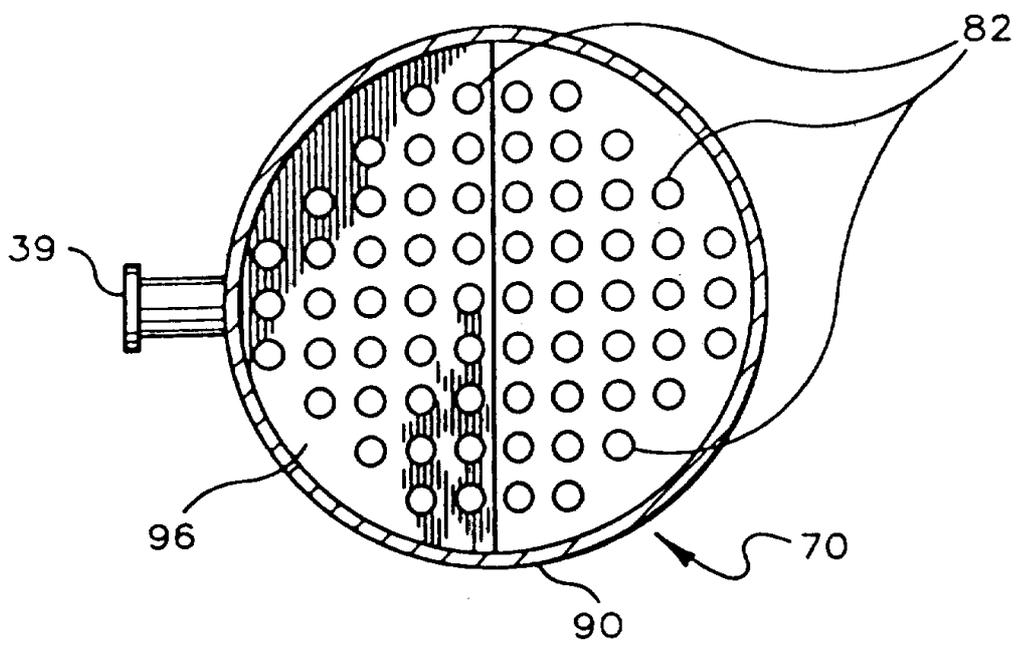


图 7