



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2005 00113**

(22) Data de depozit: **11.08.2003**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2011** BOPI nr. 5/2011

(30) Prioritate:

**19.08.2002 US 10/223.192**

(41) Data publicării cererii:

**30.12.2005** BOPI nr. 12/2005

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **US 2003/025014 11.08.2003**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 2004/016714 26.02.2004**

(73) Titular:

• **CATALYTIC DISTILLATION  
TECHNOLOGIES,  
10100 BAY AREA BOULEVARD,  
PASADENA, TX, US**

(72) Inventatori:

• **SMITH LAWRENCE A. JR.,  
10100 BAY AREA BOULEVARD,  
PASADENA, TX, US;**  
• **CROSS WILLIAM M.,  
10100 BAY AREA BOULEVARD,  
PASADENA, TX, US**

(74) Mandatar:

**ROMINVENT S.A.  
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**US 5648579 A**

## (54) PROCEDEU DE ALCHILARE CU REACȚIE ÎN PULSURI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de alchilare cu reacție în pulsuri, desfășurat în prezență de acid sulfuric, într-un reactor descendent, prevăzut cu un sistem de amestecare static intern și constând în alimentarea unei olefine, a unui precursor de olefină sau a unui amestec al acestora și a unui izoalcan, aflate cel puțin parțial în stare gazoasă, cu un debit de alimentare care este mărit până la realizarea unei căderi de presiune care să inducă curgerea în pulsuri, și reacționarea acestora în prezență acidului sulfuric lichid, alimentat la un debit constant, sistemul de amestecare static intern cuprinzând o structură de contact cu un volum al golurilor situat între 50 și 99%.

Revendicări: 8

Figuri: 4

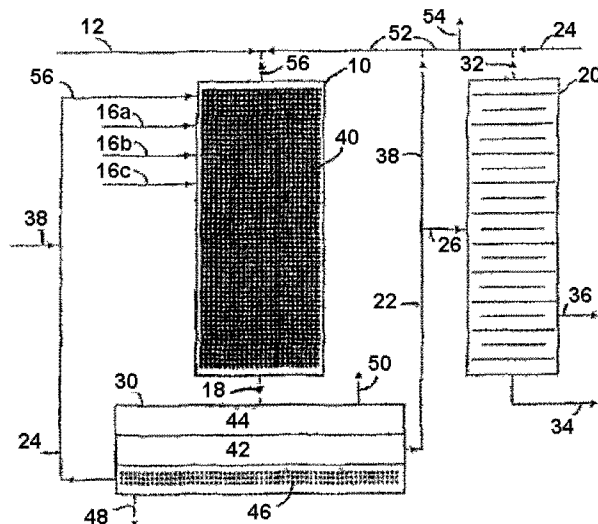


Fig. 4



# RO 123270 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de alchilare cu reacție în pulsuri, aplicat  
în cazul reacțiilor multifazice în care există un regim hidraulic care furnizează pulsuri, pentru  
3 a asigura o amestecare mai bună și un transfer de masă și de căldură corespunzător, mai  
bun, între faze. Prin obținerea unui flux masic de vapori și lichid dorit, într-un procedeu  
5 folosind un reactor cu curgere descendentă, pot fi induse pulsuri de fluid.

Regimul de curgere în pulsuri a fost studiat în legătură cu reactoarele cu picurare. În  
7 general, reactorul cu curgere prin picurare se referă la un reactor cu curgere descendentă  
conținând o umplutură solidă sub formă de particule care operează în regim de picurare sau  
9 în regim de gaz continuu. O hartă hidraulică denumită reprezentare Baker, este adesea  
utilizată pentru a indica fluxurile de masă necesare pentru a obține un anumit regim hidraulic  
11 (de ex. curgere prin picurare, prin pulsuri, prin barbotare). Weekman, V.W., Jr. și J.E. Myers,  
"Fluid-Flow characteristics of concurrent gas-liquid flow in packed beds" ("Caracteristici de  
13 curgere a debitelor concurente gaz-lichid în umpluturi") AIChE Journal, 10, 951 (1964),  
prezintă o hartă a diferitelor regimuri hidraulice întâlnite în umpluturi. Aceste pulsuri dau  
15 amestecare turbulentă în sistemul reactorului și asigură un nivel mai înalt de transfer de  
masă și căldură, care nu este tipic pentru reactoarele comerciale care tind să opereze în  
17 zona hidraulică cunoscută drept curgere prin picurare.

Curgerea în pulsuri într-un reactor cu fază mixtă este definită ca fiind o regiune  
19 hidraulică în care valuri continue de material lichid se deplasează descendent în reactor.  
Între fiecare dintre valuri există o regiune de curgere care este considerată a fi gazoasă,  
21 continuă. Pulsurile sunt benzi discrete de material cu densitate totală mai mare decât cea  
a materialului dinainte, cât și decât cea a materialului de după puls sau undă. Prin  
23 schimbarea fluxurilor masice de lichid și vapori în această regiune hidraulică, poate fi  
manipulată frecvența cu care pulsurile curg descendent în reactor. Fluxul masic total mai  
25 mare poate da pulsuri de frecvență mai înaltă și fluxul de masă mai mic, pulsuri de frecvență  
mai mică. Mecanismul de dezvoltare a acestui tip de curgere nu se datorează oscilațiilor  
27 furnizate de un anumit tip de dispozitiv mecanic, ci este o regiune hidraulică bifazică  
(vapori/lichid) cunoscută, care este o funcție a vitezelor relative de vapori și lichid.

29 Fukushima, S. și Kusaka, K., *J. of Chem. Eng. Japan* 10, p. 468 (1977) dau ecuațiile  
1 și 2, care demonstrează creșterea transferului de masă pe măsură ce se trece în regimul  
31 de curgere în pulsuri. Diferența între coeficientul de transfer de masă de la lichid la gaz  
pentru curgerea prin picurare și curgerea în pulsuri poate fi văzută din următoarele două  
33 ecuații, în care ecuația 1 este pentru curgerea prin picurare și ecuația 2 este pentru curgerea  
în pulsuri:

$$35 \quad (1) \quad k_L a_i = 2,05_p^{0,2} Re_l^{0,73} Re_G^{0,2} Sc^{0,6} (dp/D)^{0,2} (1-h_{ext}) D_{ml}/dp^2$$

$$37 \quad (2) \quad k_L a_i = 0,11 Re_l Re_G^{0,4} Sc^{0,5} (dp/D)^{-0,3} (1-h_{ext}) D_{ml}/dp^2$$

în care:

39  $k_L$  este coeficientul de transfer de masă;  
 $a_i$  este aria suprafeței interfaciale specifice;  
41  $S_p$  este suprafața externă a particulei împărțită la pătratul diametrului particulei;  
 $Re_l$  este numărul Reynolds modificat al lichidului (fără densitate);  
43  $Re_G$  este numărul Reynolds modificat al gazului (fără densitate);  
 $Sc$  este numărul Schmidt (raportul între difuzivitatea de impuls și difuzivitatea de  
45 masă);  
 $dp$  este diametrul particulei;  
47  $D$  este diametrul reactorului,  
 $h_{ext}$  este retenția lichidă (raportul între volumul lichidului reținut în reactor și volumul  
49 total al reactorului), și  
 $D_{ml}$  este difuzivitatea moleculară a gazului.

# RO 123270 B1

Acest lucru este prezentat grafic în fig. 1 în care se arată că raportul dintre coeficientul de transfer de masă pentru curgerea în pulsuri și coeficientul de transfer de masă pentru curgerea prin picurare crește cu numărul Reynolds al lichidului sau al gazului. Numărul Reynolds al lichidului sau al gazului este direct proporțional cu debitul de curgere, toate celelalte variabile (diametrul reactorului, densitatea și viscozitatea componentului) fiind constante.

Schuster et al., brevet **US 4288640** identifică o regiune îngustă în reprezentarea Baker, în care avantajul transferului de căldură apare pe măsură ce cresc debitele de masă de gaz și lichid și se apropie de curgerea în pulsuri. Această regiune de operare este denumită curgere tranzitorie. Curgerea tranzitorie reprezintă o regiune îngustă de fluxuri de masă între curgerea prin picurare și curgerea în pulsuri. Această regiune este în esență pe linia de demarcație din diagrama de curgere care separă curgerea în pulsuri de curgerea prin picurare, care este la un punct în care o mică modificare în curgerea lichidului duce la o schimbare relativ mare a căderii de presiune diferențiale, în strat.

Schuster et al. înregistrează un interval al  $\Delta P/L$  dublu față de  $\Delta P/L$  obținut în timpul operării cu picurare în strat și caracterizează regiunea de pulsuri ca fiind o regiune în care au loc fluctuații ale diferenței de presiune din reactor, iar fluctuațiile de presiune au aceeași frecvență ca și pulsurile. Se știe totuși că regimul de pulsuri se extinde mult peste modificarea căderii de presiune diferențială, la de două ori cea din regimul de curgere prin picurare.

O reprezentare a fluxului masic gaz vs. lichid pentru reactoare la scară pilot și comercială a fost prezentată în "Trickle Bed Reactors" (Reactoare cu picurare), Charles Satterfield, AIChE Journal, Vol. 21, Nr. 2, Martie 1975, pag. 209-228. Autorul a observat că regiunea de operare pentru reactoarele la scară pilot a fost în regim prin picurare, în timp ce unele reactoare de serie, operau în regiunea de pulsuri. Aceasta sugerează faptul că în timpul aducerii la scară pentru mărimide serie, unele reactoare au fost în mod necorespunzător proiectate să opereze în regiunea de pulsuri, întrucât la momentul acela, operarea în pulsuri era considerată a conduce la instabilitate hidraulică nedorită și ruperea particulelor de catalizator din stratul de umplură.

În cazul general al reactoarelor cu picurare, cum sunt cele utilizate pentru hidroturare utilizând un catalizator solid, rezistența principală pentru hidrogenarea dorită include: 1) transferul de masă din faza gazoasă în faza lichidă, 2) transferul de masă din faza lichidă pe și de pe suprafața catalizatorului, 3) difuzia în și de pe porii catalizatorului, 4) adsorbția reactanților pe suprafața catalizatorului, 5) reacția chimică și 6) desorbția produșilor în spațiul porilor.

Deși operarea reactorului în regiunea curgerii în pulsuri poate furniza avantaje de transfer de masă interesante, există două probleme principale. Prima se referă la durata de viață a catalizatorului în pat fix. Datorită vitezelor mari ale lichidului și vaporilor, poate avea loc vibrația patului fix, ducând în timp la degradarea fizică a catalizatorului și la abraziunea acestuia. În al doilea rând, poate fi întâlnită o problemă la ridicarea la scară a unităților pilot. Dimensiunea mică a reactoarelor pilot induce efecte de perete care închid spațiul pentru dispersia în puls radial și nu se știe dacă reactoarele cu diametre mai mari asigură un regim de curgere echivalent la aceleași viteze de lichid și de vaporii. Constituie un avantaj al acestei invenții furnizarea unui sistem cu reactor multifazic cu curgere în contracurent, care operează eficient în regiunea curgerii în pulsuri.

Pe scurt, prezenta invenție se referă la un procedeu de alchilare cu reacție în pulsuri, desfășurat în prezență de acid sulfuric, într-un reactor descendent prevăzut cu un sistem de amestecare static intern, constând în alimentarea unei olefine, a unui precursor de olefină sau a unui amestec al acestora și a unui izoalcan, aflate cel puțin parțial în stare gazoasă, cu un debit de alimentare care este mărit până la realizarea unei căderi de presiune care să inducă curgerea în pulsuri și reacționarea acestora în prezența acidului sulfuric lichid alimentat la un debit constant, sistemul de amestecare static intern cuprinzând o structură de contact cu un volum al golurilor situat între 50 și 99%.

# RO 123270 B1

1 Structura de contact menționată constă din material inert sau un material catalitic.

2 Sistemul de amestecare static intern menționat cuprinde o plasă metalică cu un  
3 component multifilament sau metal expandat întrețesut cu un component multifilament,  
numitul multifilament fiind ales dintre polimeri inerti, polimeri catalitici, metale catalitice sau  
5 amestecuri ale acestora.

6 Reactorul menționat este umplut cu un material tip plasă de sârmă, conținând sârmă  
7 de oțel inoxidabil și întrețesut cu polipropilenă.

8 Plasa de oțel inoxidabil cuprinde un aliaj din oțel inoxidabil din nichel-crom-molibden.

9 Debitul de lichid și vaporii, sunt reglate pentru a produce o cădere de presiune în  
numitul reactor, de cel puțin 1,35 kPa pe metru de umplutură.

10 În reactorul menționat, are loc căderea totală de presiune are o valoare cuprinsă între  
11 0 și 28 kPa.

12 De preferință, procedeul conform invenției este efectuat într-un reactor dispus vertical  
și conținând o structură de contact având un spațiu liber mai mare decât 50% volum.  
15 Sistemul de umplutură poate consta din materiale care sunt fie inerte sau catalitic active.

16 În continuare, este prezentată invenția în legătură și cu fig. 1...4, care reprezintă:

17 - fig. 1 este o comparație în formă grafică a coeficienților de transfer de masă în  
curgerea în pulsuri și curgerea prin picurare;

18 - fig. 2 este o reprezentare de presiune diferențială față de produsul numărului Froude  
al lichidului ușor și numărul Reynolds al vaporilor într-un reactor cu umplutură;

19 - fig. 3 este o reprezentare a raportului deviațiilor de presiune cauzate de curgerea  
20 în pulsuri în căderea de presiune totală și căderea de presiune totală când este utilizat un  
21 sistem trifazic (gaz/lichid/lichid);

22 - fig. 4 este o reprezentare schematică a primului aspect al aparatului în care poate  
23 fi efectuat prezentul procedeu de alchilare cu reacție în pulsuri.

24 Curgerea în pulsuri poate fi obținută la viteze de curgere de gaz și lichid ridicate.  
25 Pulsurile sunt caracterizate prin viteze mari de transfer de masă și căldură. O umectare  
26 ridicată a catalizatorului și o amestecare continuă a fluxurilor paralele reduc distribuția  
27 defectuoasă a debitului. În plus, formarea de locuri fierbinți locale este redusă, ducând la un  
28 procedeu mai sigur și la o dezactivare redusă a catalizatorului. Pulsurile mobilizează  
29 continui retenția de lichid până la un punct în care caracterul său stagnant dispare. Întrucât  
30 retenția stagnantă reprezintă aproximativ 10 până la 30 procente din retenția totală de lichid  
31 în operațiile cu curgere prin picurare, caracterul său mai dinamic în timpul curgerii în pulsuri  
32 îmbunătățește performanța reactorului. Dispersia axială este considerabil mai mică  
33 comparativ cu curgerea prin picurare, datorită unei amestecări radiale eficiente între diferitele  
34 fluxuri paralele de lichid și dispariția retenției de lichid stagnant. Reacții consecutive în mod  
35 special nedorite sunt reduse la nivele mai scăzute datorită comportării totale de curgere în  
36 blocuri. Un alt avantaj al curgerii în pulsuri este conductivitatea radială mult mai mare. În  
37 unele cazuri, în funcție de frecvența pulsurilor, au loc schimbări semnificative atât în ceea  
38 ce privește randamentul, cât și selectivitatea.

39 Avantajul principal în operarea reactorului cu regim în pulsuri este acela al unui  
40 transfer de masă și căldură mărit, datorat turbulenței asociate produse. Când caracteristicile  
41 fizice ale catalizatorului sunt optimizate și cinetica reacției nu este limitativă, mărirea  
42 transferului de masă este o cheie pentru mărirea performanței procesului. Unele exemple  
43 de reacții care pot fi conduse în reactorul multifazic cu curgere în pulsuri includ:

44 1). Sistemele vaporii/lichid/lichid în care umplutura este inertă și una din fazele lichide  
45 este catalizatorul reacției. Un exemplu este alchilarea olefină/parafină, utilizând acid sulfuric  
46 sau HF drept catalizator.

# RO 123270 B1

2). Sistemele vapori/lichid în care umplutura este o structură inertă care funcționează ca un container pentru un catalizator cu solide particule, ca un suport pentru materiale catalitice depozitate pe suprafața structurii, sau constă din materiale care nu sunt inerte și au proprietăți catalitice. Un exemplu este hidrodesulfurizarea materiilor prime hidrocarbonate pe un catalizator Co-Mo depus pe suport.

3). Sistemele vapori/lichid/solid în care umplutura este inertă. Catalizatorul fin divizat este faza solidă dispersată în faza lichidă. Un exemplu este sinteza metanolului din CO/H<sub>2</sub>. Faza lichidă este o hidrocarbură inertă, conținând catalizator fin divizat pentru sinteza metanolului.

Pulsul poate fi indus prin mărirea vitezei gazului, în timp ce se menține viteza lichidului până se obține o cădere de presiune suficientă pentru inducerea curgerii în pulsuri. În continuare, pulsarea poate fi atenuată cu menținerea caracteristicilor de amestecare, prin utilizarea unui al doilea lichid cu viscozitate diferită. Reglarea reduce uzura catalizatorilor și, de asemenea, menține debite de curgere mai uniforme. Dispersorul constă din cel puțin 50% volum spațiu liber până la aproximativ 99% spațiu, liber. Dispersoarele sunt poziționate în zona de reacție din reactor. Astfel, de exemplu, componentul multifilament și elementul structural, de exemplu împletitură de sârmă, ar trebui să constituie aproximativ 3% volum până la aproximativ 50% volum din total al dispersorului, restul fiind spațiu liber. Astfel de umpluturi pot fi compuse din materiale metalice, ceramice, plastice și/sau materiale compozite. Unele din aceste materiale includ: oțel carbon, 304SS, 304L SS, 316SS, 316L SS, Aliaj 20, Monel, Inconel, PVC, PTFE, Titan, Nichel, Hastelloy, aluminiu, alte aliaje, polipropilenă, polietilenă, Kynar și Teflon. O listă de umpluturi conținând fracțiunile de goluri dorite, include:

(1) Umpluturi de distilare aleatoare sau cu elemente amestecate prin răsturnare, care sunt inerte din punct de vedere catalitic. Umpluturile cu elemente amestecate prin răsturnare conțin o fracție mai mare de goluri și mențin o suprafață relativ mare de contact ca, șei Beri (ceramică), inele Raschig (ceramică), inele Raschig (oțel), inele Pali (metal), inele Pali (plastic-polipropilenă), șei Intalox®, Hy-pak™, K-Pac™, Ballast-plus™, CMR®, Chempak™, Levapak®, Inele Nutter™, HcPp™, FLEXIMAX™, Hiflow®, Jaeger Tri-packs®, NORPAC®, Intalox®, Snowflake™, LANPAC™, și IMPAC™.

(2) Umpluturi de distilare aleatoare sau cu elemente amestecate prin răsturnare, care sunt catalitic active. Umpluturile aleatoare care conțin cel puțin un ingredient catalitic activ. Astfel de ingrediente ar putea include elemente ca Ag, Rh, Pd, Ni, Cr, Cu, Zn, Pt, Tu, Ru, Co, Ti, Au, Mo, V și Fe, la fel și componente impregnate cum ar fi complecși metalici chelatați, acizi ca acid fosforic, sau materiale anorganice cu activitate catalitică, fixate, aflate sub formă de pudră. Alte umpluturi cu elemente amestecate prin răsturnare ar include materiale catalitice sub formă de mici sârme îndoite sau formate în diferite forme geometrice ca de exemplu cuburi, cilindri, sfere.

(3) Umpluturi structurate care sunt catalitic inerte. Aceste umpluturi sunt în general construite din metal ondulat îndoit la diverse unghiuri, plasă de sârmă încrețită, sau grile așezate orizontal unele peste altele, ca GOODLOE®, MONTZ A™, și MONTZ B™ și dispozitivul din brevetul **US 6000685**, care este încorporat aici în întregime, care dezvăluie structuri de contact care constau dintr-o multitudine de foi de plasă de sârmă ondulate în V, având paliere între V-uri, multitudinea de foi menționate fiind de dimensiune uniformă, având vârfurile orientate în aceeași direcție și aliniat, foile menționate fiind separate printr-o multitudine de elemente rigide orientate normal, sprijinite de V-urile menționate.

(4) Umpluturi de distilare catalitice structurate, care să conțină particule de catalizator sau umpluturi de distilare structurate compuse dintr-un material catalitic activ. Structuri similare ca formă cu umpluturile de distilare structurate sau pachete rulate care conțin goluri ce pot fi utilizate pentru a conține catalizatori particule. Acestea sunt cunoscute comercial ca umpluturi de distilare catalitice, umpluturi compuse din elemente tubulare din împletituri

# RO 123270 B1

1 flexibile, semirigide, deschise, care conțin particule de catalizator(i) (US 5431890). Alte  
structuri adecvate sunt dezvăluite în brevetul US 5730843, care este încorporat aici ca  
3 referință în întregime și care dezvăluie structuri care au un schelet rigid alcătuit din două grile  
duble verticale, spațiate și menținute rigide de către o mulțime de tuburi orizontale din  
5 țesătură de sârmă, montate pe grile pentru a forma o multitudine de căi pentru fluide printre  
tuburi, tuburile menționate fiind goale sau conținând materiale catalitice sau necatalitice. Mai  
7 precis, curgerea în pulsuri este utilizată în procedeul de alchilare cu acid sulfuric în care o  
olefină reacționează cu un izoalkan în prezența acidului sulfuric, utilizând un sistem de  
9 amestecare static intern constând din combinația unui reactor vertical având o zonă de  
reacție și dispersorul dispus în zona de reacție menționată, pentru efectuarea alchilării  
11 parafinelor utilizând un catalizator acid. Un dispersor preferat constă din plasă de sârmă cu  
un component multifilament sau metal expandat împletit cu un component multifilament,  
13 multifilamentul menționat fiind selectat din polimeri inerti, polimeri catalitici, metale catalitice  
sau amestecuri ale acestora. Plasa de sârmă asigură integritatea structurală a sistemului ca  
15 și spațiul deschis necesar în reactoare pentru mișcarea vaporilor și a lichidelor prin sistem.  
Dispersorul poate consta din foi, legături sau fascicule de sârmă și component multifilament,  
17 împletite împreună. Sistemul poate consta de asemenea din sârmă și un component  
multifilament împletite împreună într-o ramă. Zona de reacție poate consta din întreaga  
19 coloană sau dintr-o porțiune a acesteia. Aceste dispersoare realizează dispersia radială a  
fluidului sau a materialelor fluidizate în reactor.

21 (5) Separatoare de picături și structuri împletite care sunt inerte sau active din punct  
de vedere catalitic. Separatoarele de picături și structurile împletite sunt în general utilizate  
23 pentru omogenizări lichid-lichid și coalescența materialelor pulverizate. Sunt cunoscute drept  
"eliminators de picături" sau separatoare de picături și sunt compuse dintr-unul sau mai multe  
25 materiale care sunt împletite împreună pentru a forma o țesătură. Țesătura este apoi  
încrețită, întinsă și împăturită sau legată pentru a asigura raportul dorit de suprafață per  
27 volum. Câteva materiale de separator de picături și omogenizatoare, ca cele construite de  
Amistco Separation Products, Inc. din Alvin, Texas, sunt compuse din materiale individuale  
29 sau fire de metal împletite cu multifilamente de polipropilenă, Teflon, PVDF sau poliester.  
Informația utilizată pentru descrierea acestor filamente include: a) numărul de filamente și  
31 b) denierul (finețea) filamentelor. Alți separatori de picături acceptabili includ foi perforate și  
metale expandate, structuri cu canale încrucișate cu curgere directă care sunt coîmpletite.  
33 În plus, materialele catalitice pot fi împletite sau întreșesute în structuri ca rășini vinilsulfonate  
(de ex. Amberlyst) și metale catalitice ca Ag, Rh, Pd, Ni, Cr, Cu, Zn, Pt, Tu, Ru, Co, Ti, Au,  
35 Mo, V și Fe. Pot fi până la 100 sau mai multe multifilamente întreșesute cu sârmă sau metalul  
expandat. Filamentele catalitice de metal sunt în general mai groase (au un denier mai mare)  
37 datorită densității lor mai mari.

(6) Monoliți care sunt inerti sau activi din punct de vedere catalitic. Monoliții sunt  
39 structuri conținând canale multiple, independente, verticale și pot fi construite din diferite  
materiale ca plastic, ceramică sau metale. Canalele sunt în general pătrate; totuși pot fi  
41 utilizate și alte geometrii. Canalele segmentate ar putea fi construite, impregnate sau  
acoperite cu materiale catalitice active.

43 Un dispersor preferat constă dintr-un omogenizator lichid-lichid convențional, de un  
tip care este eficace pentru omogenizarea lichidelor vaporizate. Acestea sunt în general  
45 cunoscute ca "eliminators de ceață" sau "separatoare de picături", totuși în prezenta invenție  
elementul funcționează pentru a dispersa materialele fluide în reactor pentru un contact mai  
47 bun. Un dispersor adecvat constă dintr-o plasă, ca de exemplu o împletitură de sârmă și fibră  
de sticlă. De exemplu, s-a găsit că o țesătură tubulară pe 90 de ochiuri din sârmă și fibră de

# RO 123270 B1

sticlă multifilament, ca cea fabricată de ACS Industries LLC din Houston, Texas, poate fi utilizată efectiv, totuși, se va înțelege că diferite alte materiale ca sârmă coîmpletită cu Teflon multifilament (Dupont TM), lână de oțel, polipropilenă, PVDF, poliester sau diferite alte materiale coîmpletite pot fi de asemenea utilizate în aparat. Pot fi utilizate diferite umpluturi de tip sită metalică în care sitele sunt țesute mai degrabă decât împletite.

Alți dispersanți acceptabili includ foi perforate și metale expandate, structuri cu canale încrucișate cu curgere directă, care sunt coîmpletite cu fibre de sticlă sau alte materiale cum ar fi polimeri coțesuți cu țesătură de sârmă expandată sau foi perforate. Pot fi utilizate diferite umpluturi de tip site metalice în care sitele sunt mai degrabă țesute decât împletite. Astfel, preferabil componentul multifilament și elementul structural, de exemplu sârma împletită, ar trebui să constituie aproximativ 35 până la 80% vol. din dispersant.

Într-un exemplu de realizare preferat, reactorul este umplut cu un dispersant special constând dintr-un material de umplură de tip împletitură de sârmă conținând sârmă 0.011SS306, întrețesută cu polipropilenă 800 denier. O sursă de material este Amistco Separation Products, Inc. din Alvin, Texas. Umplutura este utilă pentru contactarea reactanților de alchilare, de exemplu olefine și alcani, și catalizatorul acid sulfuric lichid. Densitatea de împachetare pentru acest material este de aproximativ  $112,1295 \text{ kg/m}^3$  ( $7 \text{ lbs/ft}^3$ ) care asigură o suprafață de  $41,247 \text{ m}^2$  ( $444 \text{ ft}^2$ ) pentru  $1,524 \text{ m}$  (cinci picioare) de material într-o coloană de sticlă cu diametrul de  $0,00258 \text{ m}^2$  (patru inch).

Aria suprafeței relativ doar la pereții coloanei este de  $(0,132842) 5,23 \text{ ft}^2$ . Reactorul de alchilare este umplut cu un material țesătură metalică conținând sârmă 0.011SS306 întrețesută cu polipropilenă 800 denier. S-a arătat că o cădere de presiune de cel puțin  $2,89 \text{ atm/m}$  ( $0,06 \text{ psi/ft}$ ) este suficientă pentru a produce curgere în pulsuri pentru această umplură.

Alți dispersanți adecvați sunt dezvăluiți în brevetul **US 5730843**, care este încorporat aici în întregime ca referință și care dezvăluie structuri care au o ramă rigidă compusă din două grilaje verticale spațiate și menținute rigide de o multitudine de elemente orizontale rigide și o multitudine de tuburi din sită metalică montate pe grilaje pentru a forma o mulțime de căi de curgere a fluidului printre tuburi, tuburile menționate fiind goale sau conținând materiale catalitice sau necatalitice și brevetul **US 6000685**, care este încorporat aici în întregime și care dezvăluie structuri de contact constând dintr-o multitudine de foi de plasă de sârmă ondulate în V, având zone plate între V-uri, multitudinea de foi menționată fiind uniformă ca dimensiuni și având vârfulurile orientate în aceeași direcție și în principiu aliniată, foile menționate fiind separate de o multitudine de elemente rigide orientate normal și sprijinindu-se de V-urile menționate.

Schimbările în retenție și presiune pentru umplură au fost determinate pentru un reactor trifazic cu picurare, utilizând un sistem model pentru a simula alchilarea butenei cu izobutan, în prezență de acid sulfuric. A fost utilizat sulfolan pentru a simula acidul (lichid greu, HL), normal hexan pentru a simula hidrocarbura lichidă (lichid ușor, LL) și azot pentru a simula alimentarea cu hidrocarbură gazoasă (gaz, g).

Măsurătorile au fost făcute pentru 1) retenția de lichid și 2) căderea de presiune în coloana cu umplură conținând  $1,524 \text{ m}$  (cinci picioare) de umplură așa cum a fost descris. În datele de mai jos au fost măsurate patru seturi principale de condiții: 1) cazul limită, 2) cazul de bază, 3) cazul cu mult LL și 4) cazul cu mult HL. Aici HL se referă la lichid greu.

Fig. 2 ilustrează grafic efectul vitezelor de curgere asupra căderii de presiune. Căderea de presiune în pound pe inch la pătrat pe picior de coloană este reprezentată ca o funcție a produsului numărului Fraude al hexanului,  $Fr(LL)$  și numărul Reynolds al azotului  $Re(g)$ . Numărul Fraude este viteza superficială a fluidului (în acest caz hexanul) împărțită la rădăcina pătrată a produsului dintre constanta gravitațională și diametrul reactorului. Barele

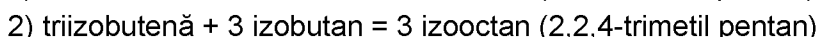
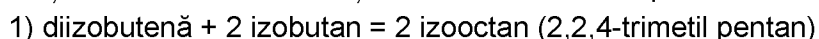
# RO 123270 B1

1 de eroare pentru valori date sunt un rezultat al faptului că datele au fost culese în regimul  
2 curgerii în pulsuri. Așa cum este prezentat, toate punctele dincolo de  $Fr(LL)Re(g) = 5$  sunt  
3 în regimul de pulsuri. Aceasta se traduce printr-o cădere de presiune de aproximativ  
4 2,89 atm/m (0,06 psi/ft) asigurată de umplutura care induce curgerea în pulsuri.

5 O caracteristică unică a utilizării unui sistem trifazic (vapori/lichid/lichid) este faptul  
6 că fluxurile de masă pot fi ajustate în timp ce numai una din fazele lichide operează în esență  
7 în regim în pulsuri. Cu fluide cu viscozitate mai mare (ca sulfolan sau acid sulfuric), s-a găsit  
8 că pentru a obține curgere în pulsuri la un flux fixat de gaz, fluxul de masă lichidă ar trebui  
9 să fie mărit comparativ cu al unui fluid cu viscozitate mai joasă (ca hexan sau izo-butan).  
10 Când sunt utilizate lichide de viscozitate diferită, s-a găsit că există un fluid de control care  
11 impune pulsarea (de exemplu fluidul cu viscozitate mai scăzută). Combinarea unui fluid cu  
12 viscozitate joasă cu un fluid cu viscozitate ridicată permite operarea în care unul din lichide  
13 operează în curgere în pulsuri și celălalt prin picurare. Acest tip de operare este util,  
14 deoarece asigură o amestecare bună, asociată cu curgerea în pulsuri, dar limitează variațiile  
15 de presiune cauzate de pulsuri, datorită atenuării de către a doua fază lichidă viscoasă.  
16 Aceasta este ilustrat grafic în fig. 3, în care raportul deviației de presiune față de căderea  
17 totală de presiune este reprezentat față de căderea totală de presiune.

18 Prezentul sistem în pulsuri este util într-un proces pentru alchilarea izoparafinelor cu  
19 olefine sau precursori de olefine, constând în contactarea unui sistem fluid conținând  
20 catalizatorul acid, izoalcanul și olefina în curgere paralelă, preferabil descendentă, în contact  
21 într-o zonă de reacție cu prezentul sistem în condiții de temperatură și presiune pentru a  
22 reacționa izoparafina menționată și olefina menționată pentru a da un produs de alchilare.  
23 Preferabil, sistemul fluid constă dintr-un lichid și este menținut la aproximativ punctul său de  
24 fierbere în zona de reacție. Precursorul olefinic este un oligomer al uneia sau mai multor  
25 olefine terțiare ca dimerul, trimerul, etc al izobutenei sau un material care corespunde oligo-  
26 merului menționat.

27 Reacția oligomerului olefinelor terțiare cu izoalcani, are loc, pe o bază molară, cu  
28 olefinele terțiare constituente ale oligomerului și nu cu oligomerul. Produsul alchilat cores-  
29 punde reacției olefinei terțiare, cu izoalcani. Pentru ilustrare și nu ca limitare a procesului, se  
30 crede că în locul reacției așteptate între oligomer și izoalcan, oligomerul este cracat în  
31 componenții săi olefinici care reacționează cu izoalcanul pe o bază molară:



34 Perspectiva convențională este că produsul din 1) va fi un alcan  $C_{12}$  și produsul din  
35 2) va fi un alcan  $C_{16}$  în timp ce produsul reacțiilor 1) și 2) este același și nu este distinct față  
36 de un produs al reacției de alchilare acidă la rece convenționale:



39 Marele avantaj al prezentei invenții este că, deși alchilările în mediu acid sunt extrem  
40 de exoterme și necesită răcire substanțială pentru a menține temperatura de reacție în  
41 intervalul optim pentru a preveni reacțiile secundare, prezenta reacție a oligomerilor cu  
42 izoalcanul pentru a produce alchilați cu aceleași randamente a necesitat mai puțină răcire,  
43 făcând procedeul mai ieftin pentru același randament de produs util.

44 O metodă particulară pentru producerea de oligomeri este aceea efectuată într-o  
45 unitate de distilare catalitică, de exemplu, unități utilizate înainte pentru producerea de MTBE  
46 care pot fi cu ușurință transformate pentru producerea de oligomer, doar prin schimbarea  
47 alimentării reactorului întrucât același catalizator este util în ambele reacții.



# RO 123270 B1

Preferabil, oligomerul constă în olefine C3 până la C16 corespunzătoare oligomerului preparat din olefine C3 până la C6. Într-un exemplu preferat de realizare, oligomerul are 6 până la 16 atomi de carbon și corespunde oligomerilor care sunt preparați din olefine C4 până la C5.	1 3
Cea mai răspândită utilizare a alchilării parafinelor este pentru prepararea unui component C8 al gazolinei. Alimentarea în acest procedeu este în general normalbutenă și terțbutancare reacționează cu "acid rece", de obicei cu acid sulfuric sau HF. Normalbutena (2- butena, de exemplu) este un component nafta ușor, alături de normal butan, izobutan și butena terțiară. Separarea normalbutenei de izobutenă prin fracționare poate fi efectuată cu dificultate, datorită punctelor lor de fierbere apropiate. Un mod preferat de separare a acestor olefine izomere sau a celor ai analogilor C5 este prin reacția olefinei terțiare mai reactive, pentru a forma un produs mai greu care este cu ușurință separat de normalolefine prin fracționare.	5 7 9 11 13
Anterior, olefina terțiară a reacționat cu un alcool inferior, ca metanol sau etanol, pentru a forma eteri, ca metilterț butileter (MTBE), etil terț-butil eter (ETBE), terț-amil metil eter (TAME), care au fost utilizați pentru ameliorarea cifrei octanice, dar care nu se mai folosesc din motive de sănătate.	15 17
Oligomerizarea olefinei terțiare este, de asemenea, o reacție preferată când este efectuată pe un flux nafta unde separarea normalolefinei este obținută ușor prin fracționare de oligomeri mai grei (cu punct de fierbere mai mare, în principal dimer și trimer). Oligomerii pot fi utilizați ca și componenți de benzină, dar există limite privind cantitatea de material olefinic dorit sau permis în benzină și este adesea necesară hidrogenarea oligomerilor pentru utilizarea în benzină. Componentul cel mai dorit pentru benzină este C8, adică izooctan (2,2,4 trimetil pentan).	19 21 23
Oligomerul poate fi cracat înapoi la olefinele terțiare originale și utilizat în reacția cu acid rece. Totuși, prezenta invenție a arătat că nu este necesară cracarea oligomerului care poate constitui alimentarea de olefină a reacției cu acid rece cu alcanul sau poate fi coalimentat cu mono-olefine. Așa cum s-a notat mai sus, rezultatul este același produs ca și mono olefina ca atare, cu avantajul suplimentar al unei reacții totale mai puțin exoterme, necesitând răcire mai puțină și deci un cost energetic mai scăzut pentru alchilare.	25 27 29
Procedeul de oligomerizare produce o căldură de reacție care nu necesită îndepărtarea căldurii în aceeași măsură ca în procedeul cu acid rece. De fapt, când oligomerizarea este efectuată într-o reacție de tip distilare catalitică, căldura de reacție este îndepărtată ca frunte de fierbere, care în acest tip de reacție este constituită din mono-olefinele și alcanii cu punct de fierbere mai scăzut, care sunt separați de oligomer. Astfel, chiar dacă se produce căldură la oligomerizare, aceasta nu afectează costul producerii benzinei întrucât este utilizată în fracționare, și costul de operare al unității de alchilare este redus prin utilizarea oligomerului pentru a înlocui o parte sau toată olefina convențională cu lanț scurt.	31 33 35 37
Într-un exemplu preferat de realizare al prezentului procedeu de alchilare, un flux nafta ușor, conținând olefine normale și terțiare, este contactat cu un catalizator tip rășină acidă, în condiții de oligomerizare, pentru a reacționa preferențial cu o parte din olefinele terțiare cu ele însele, pentru a forma oligomeri, și alimentând oligomerii menționați într-o zonă de alchilare cu un izoalcan, în prezența unui catalizator acid de alchilare, pentru a produce un produs de alchilare constând din alchilatul olefinei terțiare cu izoalcanul menționat. Oligomerizarea poate fi efectuată într-o fază parțial lichidă, în prezența unui catalizator rășină cationică acidă, printr-o reacție de tip trecere directă sau într-o reacție de distilare catalitică în care există atât o fază de vapori, cât și o fază lichidă și o reacție/fracționare concurente. Preferabil, alimentarea este o fracție ușoară de nafta C4-C5, C4 sau C5. Olefinele terțiare pot include izobutenă și izoamilene și sunt mai reactive decât izomerii normalolefinelor și sunt preferențial oligomerizate. Producții oligomeri primari sunt dimeri și trimeri. Izoalcanii conțin preferabil izobutan, izopentan sau amestecuri ale acestora.	39 41 43 45 47 49 51

# RO 123270 B1

1 Când este utilizat un reactor cu trecere directă, ca acela descris în brevetele  
2 **US 4313016**; **4540839**; **5003124** și **6335473**, întregul efluent conținând oligomerul, normalo-  
3 lefinele și izoalcanii, poate fi alimentat într-o reacție de alchilare acidă. Normal alcanii sunt  
4 inerti în condițiile prezentei alchilării. În condițiile de alchilare, izoalcanul reacționează cu  
5 olefina normală pentru a forma produsul alchilat și cu olefinele individuale constituente ale  
6 oligomerilor pentru a forma produsul alchilat. Implicația rezultatului prezentului procedeu este  
7 aceea că oligomerii sunt disociați sau într-un anumit mod fac disponibile olefinele lor  
8 constituente pentru reacția cu cicloalcanii.

9 Astfel, reacția va produce:

10 1) izobutan oligomer + izobutan → izooctan;

11 2) izobutenă oligomer + izopentan → alcani C9 ramificați;

12 3) oligomer izoamilenă + izobutan → alcani C9 ramificați;

13 4) oligomer izoamilenă + izopentan → alcani C10 ramificați;

14 în timp ce ar fi fost de așteptat că reacția 1) va produce cel puțin sau în principal  
15 alcani C12, reacția 2) va produce cel puțin sau în principal alcani C13, reacția 3) va produce  
16 cel puțin sau în principal alcani C14 și reacția 4) va produce cel puțin sau în principal alcani  
17 C15.

18 Când este utilizată o reacție de distilare catalitică ca cea dezvăluită în brevetele  
19 **US 4242530** sau **4375576** pentru oligomerizare, oligomerul este separat de normalolefinele  
20 și alcanii cu punct de fierbere mai scăzut din produsul de reacție, prin fracționare paralelă.  
21 Fluxurile de normal olefine și normal alcani (capete de distilare) și oligomerii (reziduu), pot  
22 fi unite sau alimentate individual la alchilare sau pot fi utilizate individual cel puțin oligomerul  
23 fiind alimentat la alchilare.

24 Prezenta invenție oferă un procedeu îmbunătățit pentru producerea și separarea unui  
25 produs alchilat, utilizând acid sulfuric drept catalizator. Un dispozitiv identic cu cel folosit în  
26 procedeu conform invenției sau unul similar cu acesta poate fi, de asemenea, utilizat cu alți  
27 acizi sau amestecuri de acizi.

28 Prezentul procedeu utilizează preferabil un reactor descendent umplut cu material  
29 intern de contactare sau umplură (care poate fi inert sau catalitic) prin care trece un  
30 amestec multifazic paralel de acid sulfuric, solvent hidrocarbonat și reactanți, la punctul de  
31 fierbere al sistemului. Sistemul constă dintr-o fază hidrocarbonată și o fază de emulsie  
32 acid/hidrocarbură. O cantitate semnificativă de acid sulfuric este reținută pe umplură. Se  
33 crede că reacția are loc între faza hidrocarbonată descendentă și acidul sulfuric dispersat  
34 pe umplură. Olefina se dizolvă continuu în faza acidă și produsul alchilat este extras  
35 continuu în faza hidrocarbonată. Ajustarea presiunii și a compoziției hidrocarbonate  
36 controlează temperatura punctului de fierbere. Reactorul este preferențial operat continuu  
37 în fază de vapori, dar poate fi operat de asemenea continuu în fază lichidă. Presiunea este  
38 de preferință mai mare la vârful reactorului decât la bază.

39 Ajustarea vitezelor de curgere și gradul de vaporizare controlează căderea de  
40 presiune în reactor, și anume căderea totală de presiune în reactorul menționat, între 0 și 4  
41 psia. Este preferată injectarea multiplă a olefinei. Tipul de umplură influențează, de  
42 asemenea, căderea de presiune, datorită retenției de fază acidă. Amestecul produs înainte  
43 de fracționare este solventul circulant preferat. Emulsia acidă se separă rapid de lichidul  
44 hidrocarbonat și este în mod normal recirculată, cu timp de ședere de numai câteva minute,  
45 în separatorul de fază din blaz. Datorită faptului că produșii sunt în esență extrași rapid din  
46 faza acidă (emulsie), reacția și/sau promotorii de emulsie utilizați în procesele de alchilare  
47 cu acid sulfuric convenționale pot fi adăugate fără grija spargerii emulsiei. Procedeu poate  
fi descris drept continuu în faza de hidrocarbură spre deosebire de cel discontinuu în acid.

# RO 123270 B1

Amestecul de hidrocarburi de alimentare supus alchilării prin procedeul conform prezentei invenții este furnizat în zona de reacție într-o fază hidrocarbonată continuă, conținând cantități eficiente de materii prime olefinice și izoparafinice care sunt suficiente pentru a forma un produs alchilat. Raportul molar olefină:izoparafină în alimentarea totală a reactorului ar trebui să varieze între aproximativ 1:1,5 până la aproximativ 1: 30, și preferabil între aproximativ 1:5 până la aproximativ 1:15. Rapoarte mai mici olefină : izoparafină pot fi, de asemenea, utilizate.

Componenta olefinică poate conține preferabil 2 până la 16 atomi de carbon și componentul izoparafinic ar trebui să conțină preferabil 4 până la 12 atomi de carbon. Exemple reprezentative de izoparafine adecvate includ izobutan, izopentan, 3-metilhexan, 2,3-dimetilbutan și 2,4-dimetilhexan. Exemple reprezentative de olefine adecvate includ 2-butena, izobutilena, 1-butena, propilena, pentena, etilena, hexena, octena și heptena, numai pentru a numi câteva și așa cum este descris mai sus pot fi oligomeri ai acestor olefine.

În procesul în fază fluidă, sistemul utilizează drept catalizatori acid fluorhidric sau acid sulfuric, în condiții de temperatură relativ joasă. De exemplu, reacția de alchilare cu acid sulfuric este în mod special sensibilă la temperatură, temperaturile scăzute fiind favorizate pentru a minimiza reacția secundară a polimerizării olefinei. Tehnologia de rafinare a petrolului favorizează alchilarea față de polimerizare, deoarece pot fi produse cantități mai mari de produși cu cifră octanică mai mare raportat la olefine ușoare. Preferabil, tăria acidului în aceste procedeele de alchilare lichidă catalizate de acizi este menținută între 88 și 94% greutate, utilizând adăugarea continuă de acid proaspăt și îndepărtarea continuă de acid uzat. Alți acizi ca acid fosforic solid pot fi utilizați prin depunerea catalizatorilor în sau pe materialul de umplutură.

Preferabil, procedeul conform prezentei invenții ar trebui să înglobeze cantități relative de acid și de hidrocarbură, alimentate pe la vârful reactorului, într-un raport volumetric variind între aproximativ 0,01 : 1 și aproximativ 2 : 1, și preferabil într-un raport variind între aproximativ 0,05 : 1 până la aproximativ 0,5 : 1. În exemplul de realizare preferat în mod special al prezentei invenții, raportul acid:hidrocarbură ar trebui să varieze între aproximativ 0,1 : 1 până la aproximativ 0,3 : 1.

În plus, dispersia acidului în zona de reacție ar trebui să aibă loc menținând vasul de reacție la o temperatură variind între aproximativ 0°C (0°F) și aproximativ 111,1°C (200°F), preferabil între aproximativ 19,44°C (35°F) până la aproximativ 72,22°C (130°F). În mod similar, presiunea în reactor ar trebui menținută la un nivel variind între aproximativ 0,5 până la aproximativ 50 atm, și preferabil între aproximativ 0,5 și aproximativ 20 atm. Preferabil în mod special, temperatura reactorului trebuie menținută într-un interval între aproximativ 22,22 (40°F) și aproximativ 61,11°C (110°F) și presiunea în reactor trebuie menținută într-un interval cuprins între 0,5 și aproximativ 5 atm.

În general, condițiile de operare concrete utilizate în procesul prezentei invenții vor depinde într-o oarecare măsură de reacția de alchilare specifică desfășurată. Condițiile procesului ca temperatură, presiune și viteză spațială ca și raportul molar al reactanților vor afecta caracteristicile produsului de alchilare rezultat și pot fi modificate în concordanță cu parametri cunoscuți celor cu experiență în domeniu.

Un avantaj al operării la punctul de fierbere al prezentului sistem de reacție este acela că există evaporare care ajută la disiparea căldurii de reacție și la aducerea temperaturii materialelor de intrare mai aproape de aceea a materialelor care părăsesc reactorul, ca într-o reacție izotermă.

# RO 123270 B1

1 Odată ce reacția de alchilare este completă, amestecul de reacție este transferat într-  
un vas de separare adecvat, în care faza hidrocarbonată conținând produsul alchilat și orice  
3 reactanți nereacționați este separată de acid. Întrucât densitatea obișnuită pentru faza hidro-  
carbonată variază între aproximativ 0,6 până la aproximativ 0,8 g/cm<sup>3</sup> și întrucât densitățile  
5 pentru acid în general sunt în intervalul între aproximativ 0,9 și aproximativ 2,0 g/cm<sup>3</sup>, cele  
două faze sunt ușor de separat prin gravitație, în decantoare convenționale. Separatoare  
7 gravitaționale adecvate includ decantoare.

Hidrocicloanele, care separă prin diferență de densitate, sunt de asemenea adecvate.

9 Un exemplu de realizare a procesului de alchilare este prezentat în fig. 4, care este  
o reprezentare schematică simplificată a aparatului și fluxului procesului. Elemente ca valve,  
11 referbătoare, pompe etc. au fost omise.

Reactorul **10** este prezentat ca având un dispersor sită **40**. Dispersoarele actuale  
13 realizează dispersia radială a fluidului sau a materialelor fluidizate în reactor. Alimentarea  
în reactor constă dintr-o olefină alimentată prin conducta **12** ca n-butenă și o izoparafină (și  
15 anume izobutan) alimentat via conducta **14** prin conducta **52**. Preferabil, o porțiune din  
olefină este alimentată de-a lungul reactorului prin conductele **16a**, **16b** și **16c**. Un catalizator  
17 acid lichid ca H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> este alimentat via conducta **56** și acid suplimentar poate fi furnizat prin  
conducta **38**. Reactanții hidrocarbonați sunt alimentați în reactor, care este preferabil o  
19 coloană în general cilindrică, via linia **58** și prin mijloace de dispersare adecvate (care nu  
sunt prezentate), în sita dispersantă **40**, de exemplu, o țesătură din sârmă și fibră de sticlă.

21 Reactanții hidrocarbonați și hidrocarburile nereactive (de exemplu normal butan) sunt  
intim contactate cu catalizatorul acid pe măsură ce are loc alchilarea. Reacția este exotermă.  
23 Presiunea și cantitățile de reactanți sunt ajustate pentru a menține componentele sistemului  
la punctul de fierbere, dar parțial în fază lichidă, pe măsură ce componentele sistemului trec  
25 prin reactor în jos, în faza amestecată vapor/lichid și sunt evacuate prin conducta **18** în  
decantorul **30**. În decantor, componentii sistemului sunt separați într-o fază acidă **46**  
27 conținând catalizatorul, o fază hidrocarbonată **42** conținând alchilatul, olefină nereacționată  
și izoparafină nereacționată, și hidrocarburile nereactive și o fază de vapor **44** care poate  
29 conține câte ceva din fiecare din componenți și orice alți componenți hidrocarbonați mai ușori  
care sunt îndepărtați din sistem prin conducta **50** pentru prelucrare suplimentară, așa cum  
31 este adecvat.

Majoritatea fazei acide este recirculată prin conducta **24** și **56** în reactor. Poate fi  
33 adăugat suplimentar acid prin conducta **38** și acidul uzat acumulat poate fi îndepărtat prin  
conducta **48**. Faza lichidă hidrocarbonată este îndepărtată prin conducta **22** cu o porțiune  
35 recirculată în vârful reactorului prin conducta **28**. Restul de fază hidrocarbonată este  
alimentat în coloana de distilare **20** prin conducta **26** unde este fracționat. Normal butanul,  
37 dacă este prezent în alimentare, poate fi îndepărtat prin conducta **36** și produsul alchilat este  
îndepărtat prin conducta **34**. Vârful **32** este în principal izoalcan nereacționat care este  
39 recirculat prin conducta **52** la vârful reactorului **10**.

## **Instalație experimentală pentru alchilarea izoparafină + olefină**

41 Pentru următoarele exemple, reactorul de laborator are înălțimea de 4.572 m  
(15 picioare) și diametrul de 0,0381 m (1,5 inch). Este umplut cu diferite cantități și tipuri de  
43 material de umplutură. Cantitatea de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> este de aproximativ 1 l, dependent de retenția  
umpluturii utilizate. Rezervorul tampon este de aproximativ 3 l și trece tot acidul plus  
45 hidrocarbura lichidă prin blaz, pentru a circula un amestec bifazic cu o singură pompă.  
Alimentarea este introdusă la partea superioară a reactorului pentru a curge descendent cu  
47 amestecul de recirculat. Vaporii sunt produși prin căldura de reacție plus căștiguri de căldură

# RO 123270 B1

ambiantă și ajută forțarea descendentă a lichidelor prin umplutură, creând turbulență și amestecare mare. Majoritatea vaporilor sunt condensați după ieșirea din reactor. Vaporii necondensați și produsul hidrocarbonat lichid trec printr-un separator de acid, apoi prin regulatorul de presiune la deizobutanizator. Debitmetrele de masă sunt utilizate pentru fluxurile de alimentare și un Dopplermetru măsoară viteza de circulație. Produsele lichide din deziobutanizator sunt cântărite. Totuși, viteza de curgere a aerisirii este estimată ca fiind diferența între fluxul de masă de alimentare măsurat și greutatea produșilor lichizi eliberați. Toți produșii hidrocarbonați, inclusiv aerisirea, sunt analizați GC. Titrarea este utilizată pentru testul de acid uzat.

## Operare

În următoarele exemple, unitatea experimentală face să circule descendent hidrocarbura și acidul la punctul de fierbere al hidrocarburilor prezente. Citirile de presiune și temperatură sunt notate electronic. Temperatura și presiunea de evacuare a reactorului sunt utilizate pentru a calcula cantitatea de iC4 în hidrocarbura recirculată, utilizând un calcul iC4/alchilat.

Un regulator al presiunii de aspirație prin care trece atât produs lichid, cât și vapori în turnul de deizobutanizare, menține presiunea. O mică cantitate de N<sub>2</sub> poate fi utilizată în primul rând pentru a împiedica acidul să revină în conducta de alimentare. Totuși, prea mult N<sub>2</sub> va cauza o descreștere în calitatea produsului prin diluarea izoparafinei reactive în faza de vapori.

Pompa de circulație în instalația experimentală face să circule atât stratul de emulsie acidă, cât și stratul de hidrocarbură lichidă. În mod alternativ, aceste două faze pot fi pompate separat.

Evidența acidului este menținută prin trimiterea momentană a întregii recirculări printr-un tub de măsurare, utilizând o valvă cu trei căi. Materialul reținut se așază într-un timp de ordinul secundelor, pentru a forma două straturi. Procentul volumetric strat acid și strat de hidrocarbură este apoi utilizat, împreună cu citirea de pe aparatul de măsurare Doppler, pentru a estima vitezele de circulație volumetrice ale ambelor faze.

Căderea de presiune (DP) (presiunea este mai mare la vârful sau la punctul de alimentare al reactorului) este menținută între 0 și 2,04 atm (0 și 3 psi) prin manipularea vitezelor de circulație și a bilanțului de căldură în jurul aparatului. Diferite umpluturi necesită, de obicei, diferite viteze de curgere pentru vapori și lichid pentru a da aceeași DP. În majoritatea cazurilor, creșterea căldurii ambiante și căldura de reacție dau încărcarea cu vapori adecvată (în majoritate iC4).

Datorită constrângerilor de răcire, aproximativ 0,45-1,35 kg/h (1-3 lbs/h) de extra lichid iC4 poate fi introdus cu alimentarea pentru a furniza răcirea prin echilibrare. Acest exces de iC4 este relativ mic și nu afectează semnificativ raportul iC4/olefină întrucât vitezele de circulație ale hidrocarburi sunt în general de ordinul 45,36- 90,72 kg/h (100-200 pounds pe oră). Debitul de hidrocarbură circulantă și compoziția sa domină rapoartele iC4.

## Condiții de operare tipice pentru alchilarea C4 în exemple

Olefină alimentare	C4	41
Olefină intrată - kg/h (lbs/h)	0,1136-0,227 (0,25 - 0,50)	
Alchil ieșit - kg/h lbs/h	0,227-0,545 (0,50-1,2)	43
Temperatura la ieșirea din reactor °C (F)	10-15,56 (50-60)	45
Presiunea la ieșirea din reactor atm. (Psig)	0,431-1,089 (6-16)	47
DP - atm (Psi)	0,034-0,204 (0,5 -3,0)	

# RO 123270 B1

1	Viteze de recirculare:	
	Faza acidă - L/min	0,3-1
3	Faza HC - L/min	1 -3
	iC4 în recircularea HC % greutate	75-45
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> în acidul uzat - % greutat	83-89
	H <sub>2</sub> O în acidul uzat - % greutate	2-4
7	Adăugare de acid proaspăt	
	- kg/m <sup>3</sup> alchil (lbs/gal alchil)	35,95-59,92 (0,3 - 0,5)
9	Tip de umplutură	1 sau 2 - vezi notele de mai jos
	Înălțimea umpluturii m (picioare)	3,048-4,57 (10-15)
11	Densitatea umpluturii kg/m <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	79,3-222,03 (5-14)

**Notă:**

13 1. Umplutura de tip 1 este sârmă 304 ss de 0,121x10<sup>3</sup> m (0,011 inch) coîmpletită cu fir de fibră de sticlă multifilament 400 denier la fiecare alt ochi.

15 2. Umplutura de tip 2 este sârmă din aliaj 20 de 0,121x10<sup>3</sup> m (0,011 inch) coîmpletită cu fir de polipropilenă multifilament 800 denier la fiecare alt ochi.

17 **Exemplul 1.**

19	Olefine C4 de rafinărie utilizate ca alimentare în unitatea de laborator:	38% iB în:	
		iB scăzute	olefine totale
	metan	2	0
21	etan	0,00	0,00
	etenă	0,00	0,00
23	propan	0,77	0,41
	propenă	0,14	0,16
25	propină	0,02	0,00
	propadienă	0,01	0,02
27	izo-butan	23,91	47,50
	izo-butenă	0,90	15,90
29	1-buten	20,02	10,49
	1,3-butadienă	0,02	0,19
31	n-butan	22,63	10,79
	t-2-butenă	18,05	7,93
33	2,2-dm-propan	0,09	0,00
	1-butină	0,00	0,01
35	m-ciclopropan	0,03	0,03
	c-2-butenă	12,09	5,43
37	1,2-butadiena	0,00	0,01
	3M-1-butenă	0,26	0,04
39	iso-pentan	0,98	0,02

# RO 123270 B1

Tabel (continuare)

Olefine C4 de rafinărie utilizate ca alimentare în unitatea de laborator:	38% iB în:	
	iB scăzute	olefine totale
2M-1-butenă	0,01	0,01
n-pentan	0,01	0,03
t-2-pentenă	0,00	0,08
c-2-pentenă	0,00	0,00
t-3-pentadienă	0,00	0,08
c-1,3-pentadienă	0,00	0,00
necunoscute	0,01	0,08
	100,00	10000

Comparație între compusul alchilat produs de rafinărie și cel produs de unitatea de laborator utilizând alimentarea similară C4 cu iB scăzut

	Fabrica A	Fabrica B	Lab 1	Lab 2
iC5	6,27	2,70	2,51	2,78
2,3-dmb	4,05	2,84	2,80	2,78
C6	1,63	1,19	1,00	2,78
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
UNK	0,74	0,83	0,00	0,00
Suma 100,00	100,00	100,00	100,00	
Masa moleculară medie	113,4	116,0	114,9	114,6

# RO 123270 B1

Tabel (continuare)

	Fabrica A	Fabrica B	Lab 1	Lab 2
Număr de brom	<1	<1	<1	<1
Total sulf ppm	<10	<10	<10	<10
Total % TM	61,05	67,66	71,12	71,01
TM C8/DM C8 (raport)	4,39	4,95	5,27	5,38
TM C9/DM C9 (raport)	8,85	4,19	10,08	15,57

## Analiza gazelor evacuate

	% greutate
hidrogen	0,000
oxigen	0,124
azot	3,877
metan	0,019
monoxid de carbon	0,000
dioxid de carbon	0,000
etan	0,000
etenă	0,000
etină	0,000
propan	1,066
propenă	0,000
propadienă	0,000
izo-butan	81,233
izo-butenă	0,021
1-butenă	0,000
1,3-butadienă	0,031
n-butan	3,398
t-2-butenă	0,000
m-ciclopropan	0,000
c-2-butenă	0
izo-pentan	0,968
1-pentenă	0,000
n-pentan	0,000
C5+	0,391



# RO 123270 B1

## Exemplul 2. Efectul izobutilenei (iB) asupra calității alchilatului

	Lab 1			
	100% iB	38% iB	iB redus	
iC5	3,66	3,97	2,78	1
2,3-dmb	3,60	3,56	3,02	3
C6	1,42	0,52	1,15	5
2,2,3-tmb	0,40	0,23	0,19	7
C7	5,27	5,08	4,35	
TM C8	50,79	56,95	66,93	9
DM C8	11,77	12,64	12,44	
TM C9	6,07	4,22	2,74	11
DM C9	0,58	0,45	0,18	
TM C10	2,06	1,33	0,64	13
UNK C10	1,14	0,67	0,29	
TM C11	2,54	1,28	0,71	15
UNK C11	1,00	0,00	0,00	
C12	8,30	8,99	4,60	17
C13	0,07	0,00	0,00	
C14	0,28	0,14	0,00	19
C15	0,12	0,00	0,00	
HVS	0,38	0,00	0,00	21
UNK	0,54	0,00	0,00	
Suma 100,00	100,00	100,00		23
Masa moleculară medie	119,1	117,3	114,9	
Număr de brom	~1	<1	<1	25
Total sulf ppm	<10	<10	<10	
Total % TM	61,46	63,77	71,12	27
TM C8/DM C8 (raport)	4,31	4,51	5,27	
TM C9/DM C9 (raport)	10,51	9,34	10,08	29

## Exemplul 3. Alchilare propilenă + iC4

Punct etalon	produs	
propan	0,01	31
izo-butan	9,25	33
n-butan	0,32	35
izo-pentan	0,97	

# RO 123270 B1

*Tabel (continuare)*

	Punct etalon	produs
1		
3	n-pentan	0,00
	2,3-dm butan	2,07
5	2M-pentan	0,30
	3M-pentan	0,14
7	n-hexan	0,00
	2,4-dm pentan	15,59
9	2,2,3-tm butan	0,04
	3,3-dm pentan	0,01
11	ciclohexan	0,00
	2M-hexan	0,34
13	2,3-dm pentan	48,97
	1,1-dm ciclopentan	0,00
15	3M-hexan	0,35
	2,2,4-tm pentan	3,42
17	n-heptan	0,00
	2,5-dm hexan	0,37
19	2,4-dm hexan	0,56
	2,3,4-tm pentan	1,52
21	2,3,3-tm pentan	1,21
	2,3-dm hexan	0,64
23	2,2,5-tm hexan	0,68
	2,3,4-tm hexan	0,13
25	2,2-dm heptan	0,01
	2,4-dm heptan	0,03
27	2,6-dm heptan	0,03
	2,2,4-tm heptan	1,83
29	3,3,5-tm heptan	1,70
	2,3,6-tm heptan	1,16
31	2,3,5-tm heptan	0,16
	tm-heptan	1,00
33	2,2,6-trimetiloctan	2,32
	C8	0,20
35	C9	0,20

# RO 123270 B1

Tabel (continuare)

Punct etalon	produs	
C10	0,98	3
C11	1,62	
C12	1,73	5
C13	0,09	
C14	0,05	7
C15	0,01	
necunoscute	0,01	9
compuși grei	0,00	
	100,00	11

## Exemplul 4. Produs de alchilare

Izobutan + pentenă 1	% greutate	
C5	503	15
2,3-dmb	0,74	
C6	0,35	17
DM C7	114	
C7	0,17	19
TM C8	2226	
DM C8	370	21
TM C9	52,40	
DM C9	672	23
TM C10	1,51	
UNK C10	56	25
TM C11	16	
UNK C11	0,38	27
C12	368	
C13	33	29
C14	0,11	
C15	8	31
HV'S	3	
UNK	0,63	33
Suma	10000	
Masa moleculară medie	1232	35
Masa moleculară așteptată	128	
Alimentare olefină kg/h	25	37
Produs alchil kg/h	47	

# RO 123270 B1

1 **Exemplul 5. Produs de oligomerizare din alimentare C4 cu 38% iB în olefine totale**  
 (Acest produs a fost la rândul lui utilizat ca alimentare olefină în unitatea de alchilare de  
 3 laborator)

5	Izobutan	488
5	Izobutenă + 1-butenă	1,6
	n-butan	11,2
7	t-2-butenă	14,3
	c-2-butenă	6,5
9	izopentan	1,0
	t-2-pentenă	0,1
11	necunoscute	1,5
	2,4,4-tm-1-pentenă	4,7
13	2,4,4-tm-2-pentenă	1,3
	alte C8	3,4
15	C12 grupate	4,4
	C16 grupate	1,2
17		1000

19 *Efectul de oligomerizare pe produșii alchil utilizând alimentarea C4 cu iB=38% olefine*

	înainte	după	
21	iC5	3,97	2,39
	2,3-dmb	3,56	2,87
23	C6	0,52	1,17
	2,2,3-tmb	0,23	0,20
25	C7	5,08	4,95
	TM C8	56,95	58,34
27	DM C8	12,64	12,80
	TM C9	4,22	4,15
29	DM C9	0,45	0,35
	TM C10	1,33	1,29
31	UNK C10	0,67	0,57
	TM C11	1,28	1,41
33	UNK C11	0,00	0,00
	C12	8,99	9,41
35	C13	0,00	0,00
	C14	0,14	0,11

# RO 123270 B1

Tabel (continuare)

	înainte	după	
C15	0,00	0,00	3
HV	0,00	0,00	
UNK	0,00	0,00	5
Suma	10000	100,00	
Masa moleculară medie	117,3	118,3	7
Număr de brom	<1	<1	
Total sulf ppm	<10	<10	9
Total % TM	63,77	65,19	
TM C8/DM C8	4,51	4,56	11
TM C9/DM C9	9,34	11,75	
Condiții de operare:			13
Olefină intrată - kg/h (lbs/h)	0,0635 (0,25)	0.0127 (0,50)	
Alchil ieșit - kg/h (lbs/h)	0,24 (0,53)	0,24 (0,53)	15
Temperatura de ieșire din reactor - °C (°F)	11,11 (52,0)	11,22 (52,2)	
Presiunea de ieșire din reactor atm (psig)	0,830 (12,2)	0,803 (11,8)	17
DP - atm (Psi)	0,068 (~1)	0,068 (~1)	
Viteze de recirculare:			19
Fază acidă - L/min	1,0	10	
Fază HC -L/min	2,6	2,6	21
% iC4 în recircularea HG	69	67	
Tip de umplură	2	2	23
Înălțimea umplurii m (picioare)	0,305 (15)	0,305 (15)	
Densitatea umplurii lbs/ft <sup>3</sup>	112,12 (7)	112,12 (7)	25

## Exemplul 6. Calitatea alchilatului din izobutenă + izobutan sau oligomeri de iB + iC4

	iB	DIB	TIB+	
iC5	3,66	3,97	3,41	29
2,3-dmb	3,60	3,70	3,18	
C6	1,42	1,36	1,53	31
2,2,3-tmb	0,40	0,38	0,27	
C7	5,27	4,96	6,39	33
TM C8	50,79	47,93	38,35	
DM C8	11,77	8,92	12,91	35
TM C9	6,07	6,60	10,31	

# RO 123270 B1

Tabel (continuare)

1

3

5

7

9

11

13

15

17

19

21

23

25

27

29

31

33

35

	iB	DIB	TIB+
DM C9	0,58	0,81	1,10
TM C10	2,06	3,09	3,29
UNK C10	1,14	1,18	1,35
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	0,38	0,19	0,00
UNK	0,54	0,01	0,00
Suma	100,00	100,00	100,00
Masa moleculară medie	119,1	122,1	122,9
Număr de brom	~1	~1	~1
Total sulf ppm	< 10	<10	<10
Total % 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
Condiții de operare:			
Olefină alimentată	iB	DIB	TIB+
Olefină intrată - kg/h (lbs/h)	0,113 (0,25)	0,181(0,40)	0,113 (0,25)
Alchil ieșit - kg/h (lbs/h)	0,222 (0,49)	0,354(0,78)	0,218 (0,48)
Temperatura de ieșire din reactor - °C (F)	52	51,6	51,7
Presiunea de ieșire din reactor atm (Psi)	0,884 (13)	0,91 (13,5)	0,385 (5,7)
DP - atm (Psi)	0,17 (2,5)	0,075 (1,1)	0,068 (~1)
Viteze recirculare:			
Fază acidă - L/min	0,8	0,5	1,0
Fază HC - L/min	1,8	1,4	3,0
% iC4 în recircularea HC	73	76	45
Tip de umplutură	1	1	2
Înălțimea umpluturii m (picioare)	3,048 (10)	3,048 (10)	4,57 (15)
Densitatea umpluturii kg/m <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	96,13 (6)	(96,13) 6	112,12 (7)

# RO 123270 B1

## Exemplul 7.

Masele moleculare aşteptate vs. reale, pentru produsul de alchilare și moli de iC4 absorbit cu diferite olefine (de exemplu teoretic 1 mol de olefină C6 ar trebui să reacționeze cu 1 mol iC4 pentru a forma un alchilat C10; MW = 142). Rezultatele indică depolimerizare care generează mai multe olefine și cu mase moleculare mai mici care se combină cu iC4 suplimentar

Olefină	Moli iC4 consumat per mol olefină alimentat		Masa moleculară medie a produsului	
	Aşteptat	Actual	Aşteptat	Actual
Hexenă-1	1,0	1,2	142	129
Octenă-1	1,0	1,4	170	135
Di-izobutilenă	1,0	1,8	170	122
Tri-izobutilenă	1,0	2,6	226	123

## Exemplul 8. Produs de alchilare

Izobutan + pentenă 1	% greutate
iC5	5,03
2,3-dmb	74
C6	35
DM C7	114
C7	0,17
TM C8	2226
DM C8	3,70
TM C9	5240
DM C9	672
TMC10	1,51
UNK C10	0,56
TM C11	0,16
UNK C11	0,38
C12	368
C13	0,33
C14	0,11
C15	8
HV'S	3
UNK	63
Suma	10000
Masa moleculară medie	123,2
Masa moleculară aşteptată	128
Alimentare olefină kg/h	0,25
Produs alchil kg/h	47

# RO 123270 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de alchilare cu reacție în pulsuri, desfășurat în prezență de acid sulfuric, într-un reactor descendent prevăzut cu un sistem de amestecare static intern, constând în alimentarea unei olefine, a unui precursor de olefină sau a unui amestec al acestora și a unui izoalcan, aflate cel puțin parțial în stare gazoasă, cu un debit de alimentare care este mărit până la realizarea unei căderi de presiune care să inducă curgerea în pulsuri și reacționarea acestora în prezența acidului sulfuric lichid alimentat la un debit constant, sistemul de amestecare static intern cuprinzând o structură de contact cu un volum al golurilor situat între 50 și 99%.

11

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** structura de contact menționată constă din material inert.

13

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** structura de contact menționată constă din material catalitic.

15

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sistemul de amestecare static intern menționat cuprinde o plasă metalică cu un component multifilament sau metal expandat întrețesut cu un component multifilament, numitul multifilament fiind ales dintre polimeri inerti, polimeri catalitici, metale catalitice sau amestecuri ale acestora.

17

19

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** reactorul menționat este umplut cu un material tip plasă de sârmă conținând sârmă de oțel inoxidabil și întrețesut cu polipropilenă.

21

23

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** plasa de oțel inoxidabil cuprinde un aliaj din oțel inoxidabil din nichel-crom-molibden.

25

27

7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** debitele de lichid și vapori sunt reglate pentru a produce o cădere de presiune în numitul reactor, de cel puțin 1,35 kPa pe metru de umplură.

27

8. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în reactorul menționat, are loc căderea totală de presiune, care are o valoare cuprinsă între 0 și 28 kPa.



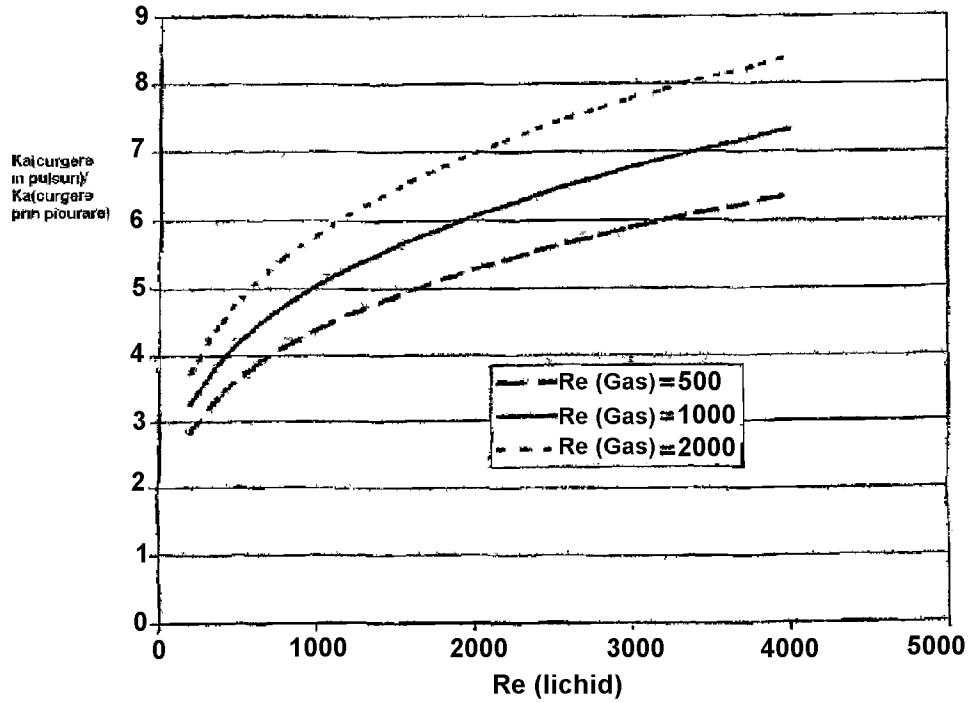


Fig. 1

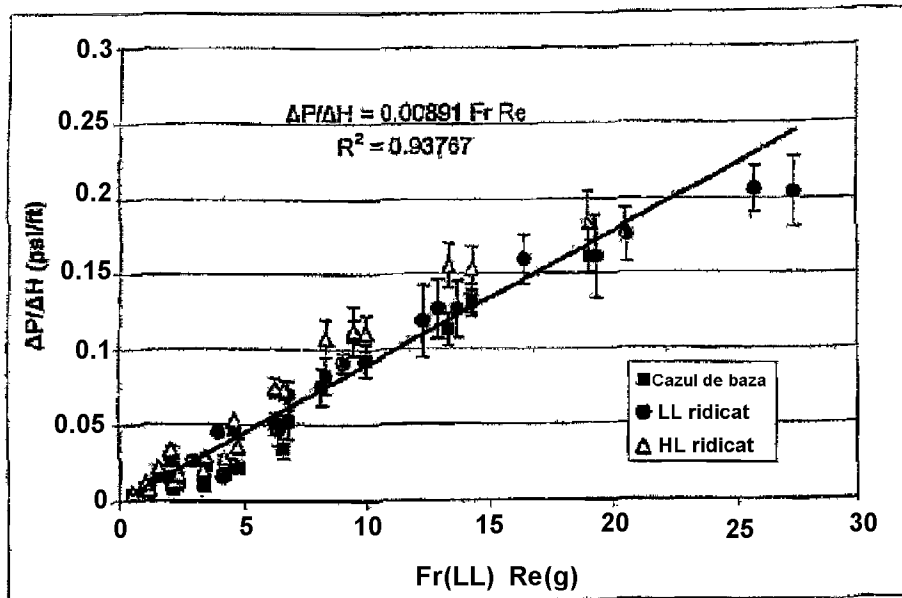


Fig. 2

dP/Caderea de presiune

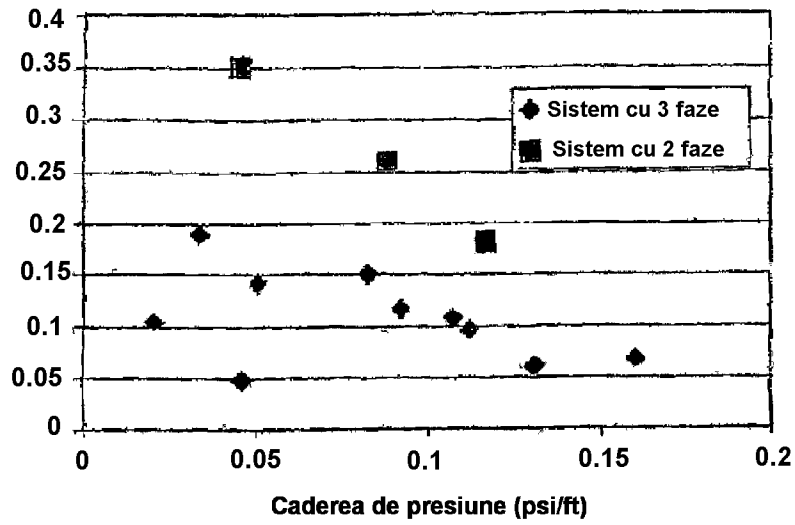


Fig. 3

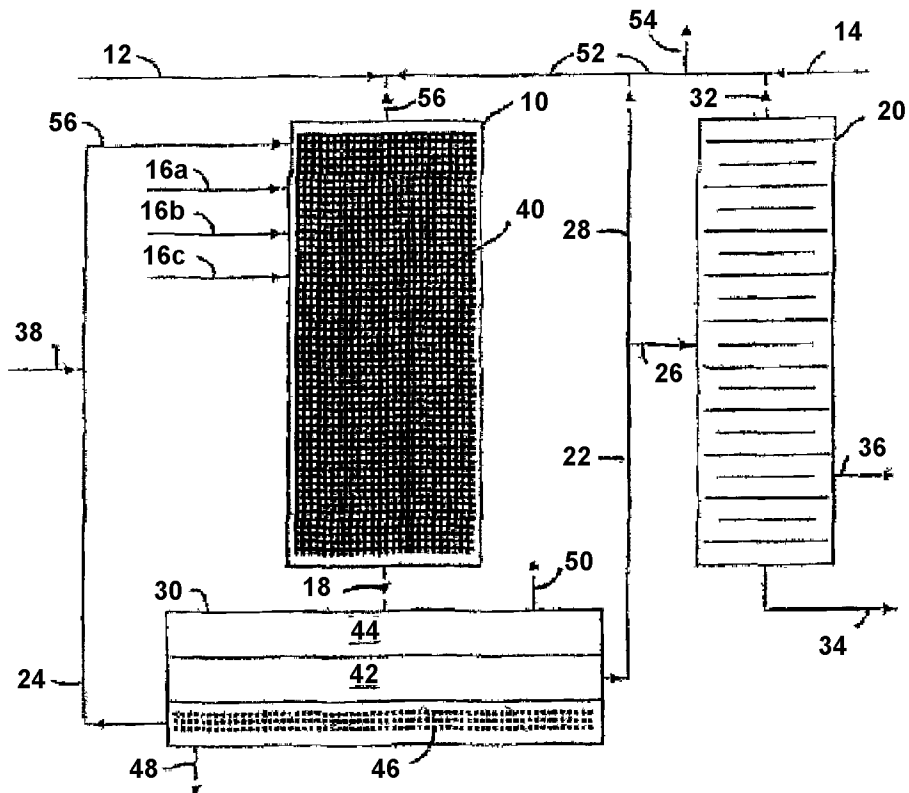


Fig. 4

