(19) DANMARK

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **170019 B1**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0287/93
(22) Indleveringsdag: 12 mar 1993
(41) Alm. tilgængelig: 13 sep 1994
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 01 maj 1995
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: -

(51) Int.Cl.6 B 01 J 27/30
C 07 C 2/62
C 07 C 303/44

(73) Patenthaver: *Haldor Topsøe A/S; Nymøllevej 55; 2800 Lyngby, DK
(72) Opfinder: Sven Ivar *Hommeltoft; DK

(74) Fuldmægtig: -

(54) **Fremgangsmåde til genvinding af brugt fluoreret sulfonsyrekatalysator fra en alkyleringsproces**

(56) Fremdragne publikationer

---

(57) Sammendrag:

287-93

Fremgangsmåde til genvinding af fluorinerede sulfonsyrekatalysatorer fra tjære, der dannes ved alkylering af carbonhydrider i nærvær af den fluorinerede sulfonsyrekatalysator og som indeholder brugt fluorineret sulfonsyrekatalysator i form af salte med basiske forbindelser i tjæren. Fremgangsmåden er ejendommeligt ved at man

blander tjæren med en protondonerende syre, således at saltene spaltes under dannelse af fri fluorineret sulfonsyre;

overfører den frie fluorinerede sulfonsyre fra tjære-syreblandingen til gasfasen ved stripping med et inert strippingmiddel ved en temperatur på 0-200°C og et tryk på 0,001-1 atm; og afslutningsvis

genvinder den fluorinerede sulfonsyre fra strippingmidlet.

DK 170019 B1

Den foreliggende opfindelse vedrører genvinding af en fluoreret sulfonsyrekatalysator fra tjære, og af den i krav 1's indledning angivne art.

Syrekatalyseret alkylering af alifatiske carbonhydrider med olefiniske carbonhydrider er en velkendt proces til fremstilling af højoktanbenzin. Alkyleringen gennemføres almindeligvis i væskefase ved omsætning af paraffiner med olefiner i kontakt med en stærkt sur katalysator.

Anvendelsen af fluorerede sulfonsyrer som alkyleringskatalysatorer ved alkylering af alifatiske carbonhydrider med olefiner er omtalt i europæisk patentpublikation nr. 433.954. Ved denne proces omsættes en processtrøm af et carbonhydridsubstrat med et olefinisk alkyleringsmiddel i kontakt med en fluoreret sulfonsyrekatalysator på et polært kontaktmateriale anbragt som fast leje i en alkyleringsreaktor. På kontaktmaterialet etableres en reaktionszone med den fluorerede sulfonsyrekatalysator adsorberet indenfor et begrænset område. I reaktionszonen omdannes processtrømmen under alkyleringsbetingelser til en alkylatproduktstrøm.

Ved alkyleringsreaktionen flyttes syrekatalysatoren og følgelig reaktionszonen som et veldefineret bånd mellem reaktorens indløb og udløb ved vekselvirkningen med processtrømmen, der strømmer gennem zonen og reagerer der.

Under syrens vandring på kontaktmaterialet er dens katalytiske aktivitet i alt væsentligt uforandret og syren er stadig katalytisk aktiv når reaktionszonen nærmer sig reaktorens udløb.

Det er således muligt at genanvende syrekatalysatoren uden oprensning ved at vende processtrømmens retning, når denne introduceres i alkyleringsreaktoren. Mindre mængder syrekatalysator tabes ved adsorption i et tjærebiprodukt, der dannes ved sidereaktioner under processen. Tjæren adsorberes ligesom syrekatalysatoren som et bevægeligt bånd på kontaktmaterialet i nærheden af reaktionszonen. Det er således muligt at udlede tjæren fra reaktoren, når tjærebåndet nærmer sig reaktorafløbet.

Selvom tjæren kun indeholder mindre mængder syrekatalysator, er det ønskeligt at genvinde katalysatoren fra tjæren for at forbedre procesøkonomien. Konventionelle metoder, såsom destillation eller ekstraktion af syrekatalysatoren direkte fra tjæren, er ikke anvendelige, idet sulfonsyren kraftigt bindes til basiske forbindelser, der findes i tjæren.

Det er formålet med opfindelsen at tilvejebringe en fremgangsmåde til effektivt at genvinde fluorerede sulfonsyrekatalysatorer.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til genvinding af fluorerede sulfonsyrekatalysatorer fra tjære, der dannes ved alkylering af carbonhydrider i nærvær af den fluorerede sulfonsyrekatalysator og som indeholder brugt fluoreret sulfonsyrekatalysator i form af salte med basiske forbindelser i tjæren. Fremgangsmåden er ejendommeligt ved at man

blander tjæren med en protondonerende syre, således at saltene spaltes under dannelse af fri fluoreret sulfonsyre;

overfører den frie fluorerede sulfonsyre fra tjæresyreblandingen til gasfasen ved stripping med et inert strippingmiddel ved en temperatur på 0-200°C og et tryk på 0,001-1 atm; og afslutningsvis

genvinder den fluorerede sulfonsyre fra strippingmidlet.

Det antages, at den fluorerede sulfonsyre i tjæren danner salte med basiske komponenter, der hovedsagelig omfatter diener, især cyklopentadiener, hvilke dannes under sidereaktioner ved alkylering af alifatiske carbonhydrider.

Når tjæren behandles med en protondonerende syre, fortrinsvis svovlsyre eller fosforsyre, konkurrerer denne syre med den fluorerede sulfonsyre om de basiske bestanddele i tjæren. Den hertil nødvendige mængde protondonerende syre andrager almindeligvis 1-100 mol ækvivalenter protondonerende syre pr. mol fluoreret sulfonsyre i tjæren. Den fluorerede sulfonsyre er en meget stærk syre, og der dannes i tjæren en ligevægt mellem den frie fluorerede sulfonsyre og dens salte med basiske forbindelser.

Ligevægten kan skubbes i retning mod dannelse af den frie fluorerede sulfonsyre når syren fjernes kontinuert fra tjære-syreblandingen ved ifølge opfindelsen at strippe blandingen med et inert strippingmiddel.

Egnede strippingmidler omfatter forbindelser, der er inerte overfor alle bestanddele i syre-tjæreblandingen og har et kogepunkt, som er lavere end sulfonsyrens kogepunkt ved de aktuelle strippingtemperaturer og tryk. Strippingmidlet vælges fortrinsvis blandt C_{10}-C_{14} alifatiske carbonhydrider.

Tilstedeværelse af vand i tjæren nedsætter genvindingsraten for fluoreret sulfonsyre, hvilket skyldes vandets basisitet. For at opnå en tilfredsstillende genvinding fra vandholdig tjære skal vandet fjernes fra tjæren. Dette opnås ved en specifik udførelsesform for opfindelsen, ved at sætte oleum, d.v.s. rygende svovlsyre med et indhold af fortrinsvis 2-35 vægt% SO_3, til tjæren. Herved fjernes vandet ved reaktion med SO_3 til svovlsyre.

Ved industriel gennemførelse af fremgangsmåden vil tjære-syreblandingen typisk behandles i et strippingtårn, som er forsynet med ventilbunde eller fyldlegemer. Tjære-syreblandingen ledes kontinuert til toppen og udledes efter stripping fra bunden i tårnet. Strippingmidlet introduceres ved bunden og strømmer herefter mod toppen. Under passage i tårnet kommer strippingmidlet i intim kontakt med syre-tjæreblandingen. Den frie fluorerede sulfonsyre, der er i gasfase ved strippingbetingelserne, strippes fra tjære-syreblandingen og udledes sammen med strippingmidlet ved toppen af tårnet. Den fluorerede sulfonsyre separeres afslutningsvis fra strippingmidlet konventionelt ved eksempelvis faseseparation, kondensation, destillation, adsorption, o.lign.

Eksempel 1

25 ml tjære med en densitet på 1,20 g pr. ml og et indhold af 53,6 g CF_3SO_3H/g tjære samt 2,02 g H_2O/g tjære, som stammer fra alkylering af isobutan med trifluormetan-sulfonsyre (CF_3SO_3H) som katalysator, blandes med 25 ml 100% svovlsyre i en 100 ml kolbe. Denne tjære-svovl-syreblanding tilsættes 25 ml dodekan. Blandingen strippes herefter ved opvarmning i et vandbad og inddampning under omrøring.

En første fraktion strippes fra blandingen ved en temperatur på mellem 30°C og 60°C og et tryk på 0,1-0,3 mm Hg. Denne fraktion består af to faser, en tungere syrefase og en lettere dodekanfase. Den anden fraktion strippes ved en badtemperatur på ca. 70°C og et tryk på 0,5-0,8 mm Hg. Denne fraktion består ligeledes af to faser. Både den første og anden fraktion ekstraheres med vand. CF_3SO_3H-indholdet i den vandige ekstrakt fra disse fraktioner analyseres og bestemmes ved ion-kromatografi.

Den første fraktion indeholder 6,12 g og den anden fraktion 7,90 g CF_3SO_3H, svarende til et samlet udbytte på 14,02 g syre eller 87% genvinding. Restmængden af CF_3SO_3H forbliver i remanensen fra destillationen.

Eksempel 2

50 ml tjære blandes med 60 ml 10% oleum og 50 ml dodekan tilsættes. Blandingen strippes som beskrevet i Eksempel 1. Det samlede udbytte CF_3SO_3H opnået ved dette forsøg er 29,5 g svarende til 92% genvinding. Resterende 8% syre findes i remanensen fra destillationen.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til genvinding af fluorerede sulfonsyrekatalysatorer fra tjære, der dannes ved alkylering af carbonhydrider i nærvær af en fluoreret sulfonsyrekatalysator og som indeholder brugt fluoreret sulfonsyrekatalysator i form af salte med basiske forbindelser i tjæren, **kendetegnet ved**, at man

blander tjæren med en protondonerende syre, således at saltene spaltes under dannelse af fri fluoreret sulfonsyre;

overfører den frie fluorerede sulfonsyre fra tjære-syreblandingen til gasfase ved stripping med et inert strippingmiddel ved en temperatur på 0-200°C og et tryk på 0,001-1 atm; og afslutningsvis

genvinder den fluorerede sulfonsyre fra strippingmidlet.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den protondonerende syre til behandling af tjæren, er svovlsyre og/eller fosforsyre.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den protondonerende syre er oleum.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at strippingmidlet er valgt blandt inerte forbindelser med et kogepunkt lavere end den protondonerende syres kogepunkt ved et tryk, som anvendes under strippingen.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, **kendetegnet ved**, at strippingmidlet er valgt blandt C_{10}-C_{14} alifatiske carbonhydrider.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den fluorerede sulfonsyrekatalysator er trifluormetansulfonsyre.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, **kendetegnet ved**, at separationen af fluoreret sulfonsyrekatalysator fra tjære-syreblandingen gennemføres kontinuert i et strippingtårn, hvor blandingen strømmer i modstrøm med strippingmidlet gennem tårnet.