NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **304019** (13) B1

(51) Int Cl^{6} C 07 C 2/60

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19924002	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	19.04.1991, PCT/US91/02701
(22) Inng. dag	15.10.1992	(85) Videreføringsdag	15.10.1992
(24) Løpedag	19.04.1991	(30) Prioritet	20.04.1990, US, 511655
(41) Alm. tilgj.	15.10.1992		20.09.1990, US, 585540
(45) Meddelt dato	12.10.1998		

(73) Patenthaver Texaco Development Corp,
2000 Westchester Avenue, White Plains, NY 10650, US

(72) Oppfinner George A. Olah, Beverly Hills, CA, US

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for alkylering av alifatiske hydrokarboner ved å anvende flytende onium (polyhydrogenfluorider)**

(56) Anførte publikasjoner US 4167535

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for alkylering av et alifatisk hydrokarbon som har isobutan med et alkenylhydrokarbon med isobutylen i nærvær av et flytende oniumpolyhydrogenfluoridkompleks som reaksjonsmedia og katalysator ved en temperatur mellom -20 og 70°C og et trykk mellom atmosfærisk og 1379 kPa og i et tidsrom som er tilstrekkelig for å danne et høyoktanalkylat derav.

Vannfri hydrogenfluorid blir mye anvendt som en katalysator innenfor petrokjemisk industri. Den er særlig effektiv som en alkyleringskatalysator, slik som i fremstilling av høyoktan-bensin via isobutan-isobutylenalkyleringsreaksjonen. Denne teknologien har oppnådd betydelig anvendelse i raffinerier. Samtidig, på grunn av flyktigheten til hydrogenfluorid (kokepunkt 19,6°C), er miljøfaren når det gjelder skadelig utslipp fra industrireaktorer eller lagringstanker til atmosfæren i økende grad blitt uakseptabel. For å løse dette problemet har de fleste vendt tilbake til enten anvendelse av svovelsyre, en mindre velegnet alkyleringskatalysator som imidlertid er ikke-flyktig under de fleste operasjons-betingelser, eller de har operert på en måte som senker eller minimaliserer flyktigheten til hydrogenfluoridkatalysator-systemene.

Visse polyhydrogenfluoridkomplekser, slik som de av pyridin, er kjent og anvendt som fluorineringsmiddel. Vannfri hydrogenfluorid i nærvær av pyridin har blitt anvendt for fluorinering av steroider (R.R. Hirschmann et al., J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, s. 4956). 30% pyridin - 70% hydrogen-fluoridsystem har vært funnet å være særlig nyttig for denne reaksjon (C.G. Bergstrom et al., J. Org. Chem. 28, 1963, s. 2633) og deretter blitt utviklet av Olah et al., J. Org. Chem. 44, 1979, s. 3872 og referansene som er sitert der. Anvendelse av reagenset i en lang rekke fluorineringsreak-sjoner har blitt utforsket. PPHF-reagenset og etterfølgende utvikling av beslektede reagenser (T. Fukuhara, et al., Nippon Kagaku Kaish, 1985, s. 1951) er bare kjent som hensiktsmessig fluorineringsmiddel. Disse reagensene har ikke tidligere blitt utnyttet som alkyleringskatalysatorer.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for alkyle-ring av en alifatisk hydrokarbon som har mellom tre og tolv karbonatomer og som valgfritt inneholder en alkylgruppe på mellom en og fire karbonatomer, med et alkenylhydrokarbon som har mellom to og tolv karbonatomer som valgfritt inneholder

en alkylgruppe på mellom 1 og 4 karbonatomer, i nærvær av et flytende oniumpolyhydrogenfluoridkompleks som reaksjonsmediet og katalysator ved en tilstrekkelig temperatur og trykk og ved et tidsrom som er tilstrekkelig for å danne et alkylat derav.

Nærmere bestemt angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for alkylering av et alifatisk hydrokarbon, der det alifatiske hydrokarbonet har mellom tre og tolv karbonatomer og eventuelt inneholder en alkylgruppe med mellom en og fire karbonatomer, med et alkenylhydrokarbon som har mellom to og tolv karbonatomer og som eventuelt inneholder en alkylgruppe på mellom en og fire karbonatomer, kjennetegnet ved at alkyleringen skjer i nærvær av et flytende oniumpolyhydrogen-fluoridkompleks som reaksjonsmedium og katalysator, og eventuelt i nærvær av en ko-katalysator.

I fremgangsmåten i oppfinnelsen, blir temperaturen fortrinnsvis holdt mellom -20 og 70°C og trykket som blir anvendt er mellom atmosfærisk og 1379 kPa. De foretrukkede polyhydrogen-fluoridkompleksene er de av ammoniakk, metylaminer, etylaminer, propylaminer, butylaminer, pentylaminer, pyridin, picolin, melamin, heksametylen-tetramin og lignende. Disse kompleksene inneholder fortrinnsvis 70 til 95 vekt-% vannfri hydrogenfluorid, der aminkomponenten er tilstede i en mengde fra 5 og 30 vekt-%.

Det er fordelaktig at reaksjonen blir gjennomført satsvis eller under kontinuerlige strømbetingelser, med et alifatisk hydrokarbon til alkenylhydrokarbonvektforhold på mellom 2:1 til 10:1. Høyere utbytter kan bli oppnådd ved tilsetning av alkenylhydrokarbon i porsjoner til en blanding av det alifatiske hydrokarbonet og katalysatorkomplekset.

I denne fremgangsmåten kan fordelaktige resultater bli oppnådd ved tilsetning av en ko-katalysator til reaksjons-blandingen. Foretrukkede ko-katalysatorer er Lewis-syrehalo-

genid, perfluorsulfonat, eller perfluoralkansulfonsyre. Disse materialene er beskrevet i US-patent nr. 4.547.474, og inneholdet i dette er inkorporert med referanse her. Ko-katalysatoren er tilstede i en mengde på mellom 0,1 til 10 vekt-% av reaksjonsblandingen.

En foretrukket utforming av oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for alkylering av et alifatisk hydrokarbon slik som isobutan med et alkenylhydrokarbon slik som isobutylen i nærvær av et flytende oniumpolyhydrogenfluoridkompleks som reaksjonsmediet og katalysator ved en temperatur mellom -20 og 70°C og et trykk mellom atmosfærisk og 1379 kPa i et tidsrom som er tilstrekkelig til å danne et høyoktanalkylat derav.

Foreliggende oppfinnelse angår oppdagelsen av at flyktigheten til vannfrie hydrogenfluoridkatalysatorer kan bli vesentlig senket eller eliminert ved å anvende flytende ammoniakk eller aminpolyhydrogenfluoridkomplekser som inneholder mellom 70 til 95 vekt-% hydrogenfluorid.

Anvendelse av slike flytende hydrogenfluoridkomplekser som katalysatorer i alkyleringsreaksjoner er uventet og uforutsigbart. Sure metallhydrogenfluorider av typen M^+HF_2 eller enkle HF-salter av aminer viser ingen katalytisk aktivitet i alkyleringsreaksjonene, slik som den av isobutan med isobutylen. I skarp kontrast, når isobutan og isobuten blir reagert i ammoniakkpoly(hydrogenfluorid), som f.eks. består av 30% til 5 vekt-% ammoniakk og som viser lite eller ingen dekomponering under 50°C, foregår alkyleringen raskt.

Anvendelse av stabile, flytende polyhydrogenfluoridkomplekser som katalytisk medium for å gjennomføre alkylering representerer betydelige fordeler. På grunn av vesentlig redusert flyktighet av hydrogenfluoridkomplekser, atmosfærisk frigjøring, i skarp motsetning til hydrogenfluorid selv, representerer en betydelig senket ferdighetsgrad. Flytende

polyhydrogenfluorider kan effektivt bli fortynnet med vann og nøytralisert med kaustisk behandling uten å danne farlige aerosoler som er karakteristiske for gassformig HF-frigjøring. På grunn av deres lave damptrykk under 35-50°C, er opereringstrykkene i alkyleringsreaktorene og lagringstankene også vesentlig lavere.

Et ytterligere trekk ved oppfinnelsen er at oniumpolyhydrogenfluoridkomplekser også kan bli behandlet med mindre (0,1 til 10 vekt-%) mengder av Lewis-syrehalogenid (fortrinnsvis fluorid) eller perfluoralkansulfonatko-katalysator for ytterligere å forbedre deres aktivitet. Slike Lewis-syrer er særlig de av elementene i gruppe IIIa og Va i periodesystemet. Særlig bortrifluorid, bortristriflat, antimonpentafluorid, arsenpentafluorid, fosforpentafluorid, tantalpentafluorid, niobpentafluorid og lignende er effektive. Konjugerte persyrer blir dannet i polyhydrogenfluoridmedier, som i seg selv er ikke-flyktige og således miljøvennlige. Tilsetning av tilsvarende mengder av en hvilken som helst sterk Brønsted-syre, slik som f.eks. perfluoralkansulfonsyrer, til mediet skaffer også tilveie forbedret katalytisk aktivitet for slike alkyleringer.

Oppfinnelsen er særlig fordelaktig for å begrense eller eliminere miljømessige farer som er forbundet med anvendelse av vannfri hydrogenfluorid i industrielle alkyleringsanlegg. Videre er den nye ikke-flyktige komplekserte hydrogenfluoridteknologien direkte anvendbar i eksisterende anleggsutstyr. Således vil industriell anvendelse ikke innbefatte kostbare prosessendringer eller hovedendringer innenfor teknologien.

Eksempler

Følgende eksempler viser rekkevidden av den nye alkyleringsteknologien i foreliggende oppfinnelse som anvender polyhydrogenfluorider med sterkt senket flyktighet som katalysatorer.

Eksempel 1

En 250 ml rustfri ståltrykkreaksjonsbeholder ble fylt med 15 ml isobutylen og 100 ml isobutan. 60 ml av et flytende pyridinpolyhydrogenkfluoridkompleks ($Py(HF)_n$), sammensetningen inneholder 20 vekt-% pyridin og 80 vekt-% vannfri hydrogenfluorid, ble deretter innført og reaksjonsblandingen omrørt i 30 minutter, mens man holdt temperaturen under 40-45°C. Etter trykksenkende bearbeiding som innbefatter en alkalisk vask ga 24 ml av hydrokarbonalkylat som inneholder 71% oktaner, som inkluderer 40% isooktan og beslektede isomeriske alkaner, så vel som beslektede olefinoligomerer (resultater analysert ved gass-væskekromatografi og massespektrometri).

Eksempel 2

Reaksjonen ble gjennomført som i eksempel 1, men reaksjonstiden ble forlenget til 16 timer. Ingen signifikant endring i produktfordelingen ble observert i forhold til den i eksempel 1.

Eksempel 3

Reaksjonen ble gjennomført som i eksempel 1. Isobutylen ble tilført i porsjoner til reaksjonsbeholderen som inneholder pyridinpoly(hydrogenfluorid) og isobutan. Alkylatproduktet som ble dannet på denne måten inneholdt mindre enn 5% olefinoligomerer.

Eksempel 4

En alkylering ble gjennomført som i tidligere eksempler, men 10 vekt-% bortrifluorid ble tilsatt reaksjonsblandingen. Dette materialet oppløses i polyhydrogenkloridkomplekset, og danner således en stabil kompleksert persyre. Alkylerings-

reaksjonen ble gjennomført i en periode på 20 minutter og resulterte i dannelse av alkyleringsprodukter som kunne sammenlignes med eksempel 1.

Eksempel 5

Reaksjonen ble gjennomført som i eksempel 1, men ved å anvende et flytende ammoniakkpoly(hydrogenfluorid)kompleks som besto av 10 vekt-% ammoniumfluorid og 90 vekt-% hydrogenfluorid. Vektforholdet av isobutan i forhold til isobutylen var 6:1. Etter opparbeiding, som inkluderer fjerning av overskudd isobutan for resirkulering, ble 25 ml alkylat oppnådd og dette inneholder 84% oktaner generelt og spesielt 51% isooktan.

Eksempel 6

Reaksjonen ble gjennomført som i tidligere eksempel, men ved å anvende en 85:15 vekt-% blanding av vannfri hydrogenfluorid og melamin. 26 ml alkylat som inneholder 91% oktaner (med 50% isooktan) ble oppnådd.

Patentkrav

1.
Fremgangsmåte for alkylering av et alifatisk hydrokarbon, der det alifatiske hydrokarbonet har mellom tre og tolv karbonatomer og eventuelt inneholder en alkylgruppe med mellom en og fire karbonatomer, med et alkenylhydrokarbon som har mellom to og tolv karbonatomer og som eventuelt inneholder en alkylgruppe på mellom en og fire karbonatomer, karakterisert ved at alkyleringen skjer i nærvær av et flytende oniumpolyhydrogenfluoridkompleks som reaksjonsmedium og katalysator, og eventuelt i nærvær av en ko-katalysator.

2.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at temperaturen er mellom -20 og 70°C, og trykket er mellom atmosfærisk og 1379 kPa (200 psi).

3.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at reaksjonen blir gjennomført satsvis eller under kontinuerlige strømbetingelser.

4.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at vektforholdet av alifatisk hydrokarbon til alkenylhydrokarbon er i området fra 2:1 til 10:1.

5.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at polyhydrogenfluoridet er et kompleks av ammoniakk, metylamin, etylamin, propylamin, butylamin, pentylamin, pyridin, picolin, trietanolamin, melamin eller heksametylentetramin i en mengde mellom 5 og 30 vekt-%, og mellom 70 og 95 vekt-% hydrogenfluorid.

6.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t alkenylforbindelsen blir tilsatt i porsjoner til en blanding av det alifatiske hydrokarbonet og katalysatorkomplekset.

7.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t ko-katalysatoren som blir anvendt er et Lewissyrehalogenid, et perfluorsulfonat eller en perfluoralkansulfonsyre.

8.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t ko-katalysatoren er tilstede i en mengde fra mellom 0,1 til 10 vekt-% av reaksjonsblandingen.

9.
Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det alifatiske hydrokarbonet er isobutan og alkenylhydrokarbonet er isobutylen.