(19) DANMARK

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **171639 B1**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0906/93
(22) Indleveringsdag: 05 aug 1993
(41) Alm. tilgængelig: 06 feb 1995
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 03 mar 1997
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: -

(51) Int.Cl.6 C 07 C 2/60

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

(74) Fuldmægtig: -

(54) **Fremgangsmåde til alkylering af alifatiske carbonhydrider**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

906-93

Fremgangsmåde til alkylering af et carbonhydrid-fødemateriale med et olefinisk alkyleringsmiddel i nærvær af en hydrogenfluoridkatalysator, der er afsat på et bæremateriale med en Hammet syrestyrke $H_0 > -8$, beregnet som protoniseret base.

DK 171639 B1

Den foreliggende opfindelse angår alkylering af alifatiske carbonhydrider med et olefin-alkyleringsmiddel ved katalyse af hydrogenfluorid i en alkyleringsreaktor med et fast leje af et partikulært katalysatorbæremateriale.

Syrekatalyseret alkylering af carbonhydrider med olefiner er en velkendt proces ved fremstilling af benzinprodukter med højt oktanantal. Industrielt gennemføres alkyleringen i væskefase ved at blande carbonhydrider og olefiner med en stærk sur katalysator og ved at omrøre blandingen indtil alkyleringsreaktionen er afsluttet. Sådanne chargevis gennemførte processer kræver et stort reaktionsvolumen og en grundig blanding af reaktanterne for at tilvejebringe intim kontakt mellem syrekatalysatoren, de reagerende carbonhydrider og olefin-alkyleringsmidlet.

Til dato er de mest anvendte syrekatalysatorer koncentreret svovlsyre eller vandfrit hydrogenfluorid, hvis syrestyrke ofte forøges ved tilsætning af en Lewissyre, såsom $BF_3$ eller $SbF_5$.

Selvom disse syrer er særdeles effektive katalysatorer indebærer deres anvendelse miljø- og helbredsmæssige risici, når de anvendes i store mængder som kræves ved de kendte processer der gennemføres chargevis, som beskrevet ovenfor.

Voksende kritik af sikkerheden under HF-alkyleringen har ført til en del forbedringer i alkyleringsprocessen, omfattende tilsætning af visse additiver og ændringer i reaktordesign (se WO 93/00315, WO 93/00316, US 5.196.627, US 5.196.628, US 5.196.629, US 5.114.675, US 4.938.935). Selvom nogle af disse forbedringer medfører lavere damptryk under alkyleringen og dermed mindsker risikoen, løser disse ikke problemerne ved håndtering af store mængder flydende og flygtig syre, som i tilfælde af ledningsbrud i reaktionssystemet alvorligt kan forurene omgivelserne.

En større sikkerhed ved alkyleringsprocesser opnås ved en fastlejealkyleringsprocess, der beskrives i US 5.220.095. Ved denne proces anvendes ufarlige fluorinerede sulfonsyrer som alkyleringskatalysatorer adsorberet på et ikke-basisk keramisk materiale.

Det har overraskende vist sig, at et fast bæremateriale bestående af polyvinylpyridin tværbundet med divenylbenzen, er egnet bæremateriale til anvendelse ved fremgangsmåden.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til alkylering af et alifatisk carbonhydridfødemateriale med et olefinisk alkyleringsmiddel i nærvær af en hydrogenfluoridkatalysator, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at hydrogenfluoridkatalysatoren er afsat på et bæremateriale bestående af polyvinylpyridin, der er tværbundet med divinylbenzen.

Det ovenfor anførte katalysatorsystem er velegnet for de fleste reaktortyper til alkylering af paraffiner med en olefin. Sådanne reaktorer indbefatter et fast leje med et vandrende katalysatorbånd, som beskrevet i US 5.220.095, der ved henvisning dertil inkorporeres heri. Endvidere kan katalysatoren anvendes i et fast leje af bærematerialet med syrecirkulering, i forskellig fluid-bed konfigurationer, og i omrørte eller på anden måde agiterede reaktorer.

**Eksemple 1**

Poly-4-vinylpyridin tværbundet med divinylbenzen, der forhandles under handelsnavnet Reillex™ 425 polymer med en partikkelstørrelse på 0,3-0,7 mm, blev mættet med vandfrit HF ved at sende en strøm af nitrogen gennem flydende HF og herefter gennem et leje med ovenævnte polymer indtil polyvinylpyridin var mættet med HF. Overskyende HF fjernes herefter ved at sende nitrogen ved en temperatur på 50°C gennem lejet.

HF-indholdet i den mættede polymer blev herefter bestemt ved titrering til 52,6 vægt%.

En reaktor med et reaktionsvolumen på 100 ml blev pakket med 81,26 g af den HF-mættede polymer (svarende til 38,5 g Reillex 425 polymer og 42,7 g HF). 9,55 g HF blev indført i reaktoren og en fødestrøm indeholdende 2-buten i isobutan sendt gennem reaktoren. Reaktoren holdtes under hele processen ved en badtemperatur på 15-40°C.

Resultaterne fra dette Eksempel er opsummeret i Tabel 1 forneden, hvor alkyleringseffektiviteten er udtrykt som RON (Research Octane Number) og MON (Motor Octane Number) ved forskellige reaktortemperaturer.

Fødemateriale: 5% 2-buten i isobutene.

**Tabel 1**

| Temperatur °C | RON | MON |
|---|---|---|
| 40 | 94 | 92 |
| 30 | 94 | 92 |
| 25 | 95 | 93 |
| 20 | 96 | 94 |
| 15 | 96 | 94 |

RON: Research Octane Number
MON: Motor Octane Number

**Eksempel 2**

Alkyleringen i dette Eksempel udførtes på lignende måde som i Eksempel 1 med den undtagelse, at der anvendtes fødematerialer med et indhold af forskellige olefiner i isobutan. Resultaterne fremgår af Tabel 2 som følger.

Temperatur: 20°C.

| Fødemateriale | RON | MON |
|---|---|---|
| 5% 2-buten i isobutan | 96 | 94 |
| 10% 2-buten i isobutan | 94 | 93 |
| 3% isobuten + 7% 2-buten i isobutan | 94 | 93 |
| 3% isobuten + 7% 2-buten i isobutan | 94 | 93 |

**PATENTKRAV**

1. Fremgangsmåde til alkylering af et alifatisk carbonhydridfødemateriale med et olefinisk alkyleringsmiddel i nærvær af en hydrogenfluoridkatalysator, **kendetegnet ved** at hydrogenfluoridkatalysatoren er afsat på et bæremateriale bestående af polyvinylpyridin, der er tværbundet med divinylbenzen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved** at hydrogenfluoridkatalysatoren er anbragt som en vandrende reaktionszone indenfor et begrænset område af bærematerialet.