(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-269846
(P2004-269846A)
(43)公開日　平成16年9月30日(2004.9.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C10G 11/02	C10G 11/02		4G069
B01J 31/02	B01J 31/02	102M	4H029
C10G 17/04	C10G 17/04		

審査請求 未請求　請求項の数 10　OL　外国語出願　（全 25 頁）

(21)出願番号　特願2003-329355(P2003-329355)
(22)出願日　平成15年9月22日(2003.9.22)
(31)優先権主張番号　PA200201416
(32)優先日　平成14年9月25日(2002.9.25)
(33)優先権主張国　デンマーク(DK)

(71)出願人　590000282
ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカベット
デンマーク国、２８００　リングビー、ニマレベエイ、５５
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實

最終頁に続く

(54)【発明の名称】環状炭化水素添加剤の存在下にイオン性液体によって触媒されたパラフィン系炭化水素の異性化方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】線状及び／または分枝状パラフィン系炭化水素を、より高い分枝度を有する炭化水素に転化するための方法を提供する。
【解決手段】反応媒体中で一種または二種以上の環状炭化水素添加剤の存在下にイオン性液体媒体によってパラフィン系炭化水素を異性化する方法であって、上記環状炭化水素添加剤が、第三炭素原子を有する構造単位を含む化合物を含むものか及び／または反応媒体中でこのような化合物に変化するものである。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
反応媒体中で一種または二種以上の環状炭化水素添加剤の存在下にイオン性液体触媒によって触媒してパラフィン系炭化水素を異性化する方法であって、上記環状炭化水素添加剤が、第三炭素原子を有する構造単位を含む化合物を含むものか及び／または反応媒体中でこのような化合物に変化するものである、上記方法。
【請求項２】
環状炭化水素添加剤が、６～８個の炭素原子を有する化合物の中から選択される、請求項１の方法。
【請求項３】
環状炭化水素添加剤が、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロペンタンまたはこれらの混合物から選択される、請求項１の方法。
【請求項４】
イオン性液体触媒が、含窒素複素環式有機カチオン及び／または含窒素脂肪族有機カチオンと、金属ハロゲン化物または混合金属ハロゲン化物から誘導される無機アニオンとからなる、請求項１の方法。
【請求項５】
イオン性液体触媒のカチオンが、一つまたは二つ以上のアルキルまたはアリール基を有する含窒素脂肪族部である、請求項１の方法。
【請求項６】
含窒素脂肪族部が、アンモニウム化合物及び／またはアルキル置換されたピリジニウム、ピペリジニウムもしくはキノリニウム化合物である、請求項５の方法。
【請求項７】
イオン性液体のアニオンが、強いルイス酸性の性質を有する金属ハロゲン化物から誘導される、請求項１の方法。
【請求項８】
イオン性液体触媒が、含窒素複素環式有機化合物及び／または含窒素脂肪族有機化合物を一種または二種以上の金属ハロゲン化物と１：３～１：０．５のモル比で組み合わせることによって得られたものである、請求項１の方法。
【請求項９】
金属ハロゲン化物が、$AlCl_4^-$、$AlBr_4^-$、$GaCl_4^-$、$Al_xCl_{3x+1}^-$（$1<x<2$）及び$Al_xCl_{3x}Br^-$（$1<x<2$）から選択される、請求項４の方法。
【請求項１０】
異性化が、１～６０ｂａｒの圧力及び－３０～１５０℃の温度で行われ、そして炭化水素供給物：触媒の体積比が２０：１～１：２０である、請求項１の方法。
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
本発明は、複分枝状パラフィン系炭化水素の生成に対する選択性を高める第三炭素原子を有する構造部分を含む環状炭化水素添加剤の存在下に、酸性イオン性液体触媒により触媒することによってパラフィン系炭化水素を異性化する方法に関する。
【０００２】
分枝度が高いパラフィン系炭化水素は、それらの高いオクタン価の故に、自動車ガソリンの有用な配合成分として知られている。このようなパラフィン系炭化水素画分は、C_4－C_9留分のオクタン価を高める異性化工程で製造することができる。C_4、C_5及びC_6パラフィンの異性化は、例えば酸性のフリーデル・クラフツ触媒、例えば$AlCl_3$の使用に基づく通常の精油工程の一つである。より高級な画分（C_7－C_9炭化水素）が関与する工程は、一回通過生成物（once-through products)の低い選択性及び低いオクタン価の故にかなりの困難さに当面する。
【０００３】

パラフィンの異性化に関しては、液状触媒、固形触媒並びに担持型触媒の使用に基づく幾つかの異なる構想が報告されている。従来技術文献の中には、特定の炭化水素添加剤をパラフィン供給物に使用することで、触媒失活の低下や、またクラッキング反応が制限されることによって分枝状生成物に対する選択性が高まるなど、異性化反応に有利な効果が得られることを記載しているものもある。以下には、このような炭化水素添加剤を使用している幾つかの実例を挙げる。

【０００４】

米国特許第４，０３５，２８６号は、フッ素化されたアルカンスルホン酸と五フッ素化アンチモンとの混合物、例えばCF_3SO_3HとSbF_5との混合物からなる触媒系の存在下にメチルペンタンを異性化する方法を開示している。この例では、クラッキングを減らすために、メチルシクロペンタンとシクロヘキサンとの混合物が、炭化水素供給物への添加剤として使用されている。この特許に記載されているメチルシクロペンタン／シクロヘキサンの量は、２重量％～３０重量％、好ましくは５重量％～１５重量％の範囲である。

【０００５】

次の二つの文献、すなわち（１）“M. Bassir, B. Torck, M. Hellin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1987, V.4, p.554-562”及び（２）“M. Bassir, B. Torck, M. Hellin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1987, V.5, p.760-766”にはそれぞれ、HFとSbF_5との混合物によって触媒されたｎ－ヘプタンの異性化に対する、添加剤としてのイソブタンの影響が報告されている。これらの文献は、双方とも、イソブタン（４０～５０重量％）、ｎ－ペンタン（２０～２５重量％）、ｎ－ヘキサン（２０～２５重量％）及びｎ－ヘプタン（１０～２０重量％）を含む供給混合物を使用することで、クラッキングを起こすことなくｎ－ヘプタンが異性化されることを述べている。供給物がイソブタン（４０重量％）及びｎ－ヘプタン（６０重量％）からなる場合は、クラッキングの量は限られている（５重量％程度）。

【０００６】

米国特許第３，９０３，１９６号は、フッ素化されたアルミナなどの固形担体上に担持されたHFとSbF_5との混合物によって触媒されたｎ－ヘキサンの異性化に添加剤としてイソブタンを使用することを開示している。炭化水素供給物中のイソブタン濃度は、２５重量％を超えるか、好ましくは４０重量％を超える。炭化水素添加剤の存在により、触媒の失活が低減される。

【０００７】

パラフィン異性化において炭化水素供給物に炭化水素添加剤を使用するまた別の例が米国特許第３，２０１，４９４号に記載されている。この従来技術文献では、ペンタン、ヘキサン及びヘプタン化合物の異性化を、触媒としてヘキサフルオロアンチモン酸を用いて行っている。イソブタンの使用（好ましくは５重量％～２５重量％）が異性化反応の速度を高めることが示されている。更に、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びエチルシクロヘキサンから選択されるある種のシクロアルカン化合物（好ましくは５重量％～５０重量％）を供給物に加えることによって触媒の失活速度を低めることができる。

【０００８】

米国特許第３，３９４，２０２号では、同じ触媒系、すなわちヘキサフルオロアンチモン酸を担持型触媒として使用する構想が記載されており、そしてパラフィン系炭化水素の異性化に利用されている。この系は、イソブタン及びシクロアルカンが供給物に添加剤として使用された場合に、同様の有利な特性を有する。

【０００９】

イオン性液体に基づく比較的新しい部類の酸性触媒、中でも$AlCl_3$から製造されたものが、近年、文献に開示されている（P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem., Int. Ed., 2000, V. 39, p.3772-3789; T. Welton, Chem. Rev., 1999, V. 99, p. 2071-2083）。溶融塩（molten salts）とも称されるこの部類の化合物は、以下の成分、すなわち

（１）　無機アニオン、典型的には金属ハロゲン化物から生ずるもの、例えば$AlCl_4^-$、$Al_2Cl_7^-$、または他の無機アニオン（SO_4^{2-}、NO_3^-、PF_6^-、$CF_3SO_3^-$、BF_4^-など）、及び
（２）　有機カチオン、典型的にはＮ－ヘテロ環状体またはＮ－アルキルアンモニウム体から誘導されるもの、
から構成される。

【００１０】

イオン性液体の融点は比較的低く、そして室温より低い融点を有するイオン性液体が益々数多く開示されている。イオン性液体の幾つかの特性を以下に示す。

１）　約３００℃の液体温度範囲を有すること。
２）　広い範囲の無機、有機及びポリマー性材料に対し良溶媒であること。
３）　ブレンステッド及びルイス酸性、並びに超強酸性を示すこと。
４）　低い蒸気圧を持つかまたは蒸気圧を持たないこと。
５）　多くのイオン性液体が２００℃近くまで熱に対して安定しており、更に一部のイオン性液体は、これよりかなり高い温度（約４００～４５０℃）でも安定していること。
６）　比較的安価であり、そして製造及び品質向上(upscale)が簡単であること。
７）　非燃性であり、取り扱いが容易なこと。
８）　極性が高いが、非配位性の材料であること。

【００１１】

イオン性液体は、金属ハロゲン化物によって形成された時はその殆どの場合において、ルイス酸の性質を示す。しかし、多くの場合に、イオン性液体は強いブレンステッド（プロトン）酸性も示す。このプロトン酸性は、カチオンがその四級化された窒素原子上にプロトンを含む場合にはそのカチオン、そしてアニオンがプロトンを含む場合には（例えばHSO_4^-、$H_2PO_4^-$）そのアニオンの両方に由来し得る。

【００１２】

例えばクロロアルミネートアニオンの部分的な加水分解から生ずるＨＣｌも、このイオン性液体の強いプロトン酸性を説明し得る。ブレンステッド酸、例えばH_2SO_4を、クロロアルミネートアニオンを含むイオン性液体に添加することも媒体中のプロトン量の増加をまねき、そしてブレンステッド酸がイオン性液体と反応する場合にＨＣｌが媒体に遊離される。

【００１３】

イオン性液体のルイス酸性の性質は、二つの主たる要因、すなわち（１）アニオンの性質及び（２）無機部に対する有機部のモル比に支配される（例えば、金属ハロゲン化物のＭｅ（Ｈａｌ）$_n$に基づくイオン性液体の場合は、Ｍｅ（Ｈａｌ）$_n$のモル分率に支配される）。$X_{Me(Hal)n}$が０．５未満の場合は、そのイオン性液体は塩基性と称され、そして$X_{Me(Hal)n}$が０．５である場合は、これは中性のイオン性液体の場合であり、最後に、$X_{Me(Hal)n}$が０．５よりも大きい場合は、そのイオン性液体は酸性もしくは場合によっては超強酸性と分類され得る。

【００１４】

イオン性液体の超強酸性の効果は、$AlCl_3$に基づく組成物に極めて頻繁に観察される。時折、この効果は、イオン性液体中に溶解された系中の無水ＨＣｌの存在に関連する。このような系のハメット関数H_0(H_0＝－１８）は、ＨＦ－TaF_5のハメット関数（H_0=－１６）及び“マジック酸(magic acid)" ＨＦ－SbF_5またはFSO_3H－SbF_5のハメット関数（H_0＝－２５）と匹敵するイオン性液体の超強酸性を示す。これらの系は全て、超強酸性かどうかの境となる慣用の１００％H_2SO_4（H_0＝－１２）と比較してかなりより強い酸である。このようなイオン性液体は、SO_4／ZrO_2（H_0＝－１６）、$H_3PW_{12}O_{40}$（H_0＝－１３．５）またはＨ－ナフィオン（H_0＝－１２）などの固形の超強酸よりも強い。

【００１５】

室温イオン性液体は、下流オイル加工(downstream oil processing)、塩基性有機合成

及び精密化学品製造などを含む幅広い接触的反応のための媒体として有望である。これらのプロセスの中でも、種々のアルキル化、オリゴマー化及び異性化反応が潜在的な商業的重要性を持つ（D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min. Catalysis Today, V. 74, 2002, p.157-189 ）。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１６】

本発明の課題は、線状及び／または分枝状パラフィン系炭化水素を、より高い分枝度を有する炭化水素に転化するための方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１７】

イオン性液体触媒の存在下に異性化を行う際に、第三炭素原子を含む環状炭化水素化合物を添加することによって、分枝度がより高い炭化水素の生成に対する選択性がかなり向上されることがここに見出された。特定の炭化水素添加剤の存在が、分枝度がより高いパラフィン系炭化水素の生成に対する選択性を高めることによって反応機構に影響を与える。それゆえ、適当な反応条件下において、この転化反応は、オクタン価のより高いパラフィン系炭化水素画分を与える。

【００１８】

異性化反応に対して環状炭化水素添加剤が与える効果は、理論的には次のように説明することができる。例えばメチルーシクロヘキサンなどの環状炭化水素添加剤が果たす役割は、場合によっては、反応媒体中で安定したカルボカチオンを形成するそれの能力に基づいて説明できる。第二カルボカチオンは第一カルボカチオンよりもかなり安定しているが、第三カルボカチオンはそれよりもかなり安定している。メチルシクロヘキサンは、第三炭素原子を有する構造部を含み、これが、比較的安定した第三カルボカチオンが形成される可能性を供する。これは、メチルシクロヘキサンが、水素化物移動剤として働いて、水素化物を複分枝状カルボカチオンに運ぶことによってカルボカチオンを捕獲し得ると考えられ、そしてその結果、複分枝状パラフィン系炭化水素生成物が生成され得るということを意味する。それゆえ、環状炭化水素添加剤の存在下では、複分枝状パラフィン系炭化水素生成物の生成は、重質化合物及びクラッキング生成物よりも優先し、その結果、所望の複分枝状パラフィンに対する選択性が高まる。次いで、メチルシクロヘキサンからの水素化物分離によって生ずるカルボカチオンは、その後、例えばメチルヘキサン化合物から水素化物を分離できると考えられ、これが更に次いで異性化してより分枝度の高い化合物になると思われる。

【００１９】

パラフィン系炭化水素の異性化に添加剤として使用される環状炭化水素化合物は、様々な環の大きさ、分枝度及びアルキル置換基数を有する単環式、二環式及び多環式化合物の中から選択することができる。

【００２０】

添加剤として有用な環状炭化水素化合物は、第三炭素原子を含む化合物には制限されない。反応媒体中で、第三炭素原子を有する構造単位を含む化合物に変化する化合物も添加剤として使用することができ、このような化合物としては、例えば、或る条件下に異性化してメチルシクロペンタンとなって第三炭素原子を有する化合物を供するシクロヘキサンなどが挙げられる。

【００２１】

環状炭化水素添加剤は、単独でまたは他の添加剤と一緒に使用することができる。

【００２２】

炭化水素の異性化反応に使用される上記イオン性液体は、含窒素複素環部または含窒素脂肪族部などの有機カチオンと、金属ハロゲン化物または混合金属ハロゲン化物から誘導されるアニオンであることができる無機アニオンとから形成される塩である。上記カチオンは、一つまたは複数のアルキルもしくはアリール基を有するアルキル置換されたピリジ

ニウム、ピペリジニウム、キノリニウム（または類似のアミン化合物）であるかあるいはアルキルアンモニウム（モノ-、ジ-、トリ-またはテトラアルキルアンモニウム化合物）であることができる。上記アニオンは、強いルイス酸性の性質を有する如何なる金属ハロゲン化物からでも誘導することができ、このようなアニオンの例は、$AlCl_4^-$、$AlBr_4^-$、$GaCl_4^-$、$Al_2Cl_7^-$、$Al_2Cl_6Br^-$及びこれらの類似物である。パラフィン異性化に選択されるイオン性液体は、１：３～２：１、より好ましくは１：２．５～１：１のアミン：ルイス酸とのモル比を特徴とすることができる。

【００２３】

イオン性液体触媒は単独で使用してもよいし、または金属塩添加剤もしくはブレンステッド酸と組み合わせて使用してもよい。この金属塩添加剤は、第４族、第６族、第８族、第１１族または第１２族（１～１８の族を持つ現在のＩＵＰＡＣノーメンカルチャー元素周期律表）から選択される金属カチオン、例えばＭｏ（Ｖ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）またはＣｕ（ＩＩ）を含む化合物から選択することができる。

【００２４】

上記ブレンステッド酸は、ＨＣｌ、CF_3SO_3H、$ClSO_3H$、H_2SO_4、H_3PO_4及びこれらの類似物から選択することができる。

【００２５】

これらの添加剤化合物の複数のものの物理的な混合物も使用できる。

【００２６】

イオン性液体に対する炭化水素の溶解度には限りがあり、例えばパラフィン及びナフテン類は一般的にイオン性液体とは不混和性である。オレフィン及び芳香族化合物は、溶解度がイオン性液体の親油性の性質に明らかに依存する。Ｎ－複素環式部分に結合した基の鎖長が長ければ長いほど、イオン性液体に対するオレフィン及び芳香族化合物の溶解度はより大きくなる。しかし、通常使用される有機溶剤及び試薬の殆どはイオン性液体とは不混和性である。これは、二相系でのイオン性液体の使用を簡素化し、そして生成物と触媒との分離のための工程を簡単なものとする。

【００２７】

パラフィンの異性化は、高圧下に加圧装置中でまたは常圧下にガラス製容器中で行うことができる。オートクレーブ中の圧力は１ｂａｒ～６０ｂａｒの圧力であることができる。ヘリウム、アルゴン、窒素、水素または乾燥空気などの如何なるガスでも反応に使用することができる。反応温度は、－３０℃～１５０℃の範囲であることができる。この範囲から外れる温度も使用できるが、それほど好ましくはない。

【００２８】

ｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン及びモノメチルアルカン、例えば２－もしくは３－メチルヘキサン、またはこれらの混合物などの線状ｎ－パラフィンを、分枝度がより高いパラフィン系炭化水素を含む生成物を生成する上記異性化工程の基質として使用することができる。

【００２９】

本明細書では、以下の例に記載するような様々な炭化水素供給物を異性化実験に使用した。

【実施例】

【００３０】

例１

不活性雰囲気（N_2）中で、トリメチルアミン塩酸塩（３９．１３ｇ、０．４０９モル）を、塩化アルミニウム（９８．２８ｇ、０．７３７モル）に加える。生じた淡褐色の粘性溶融物を攪拌しながら９０℃に加熱し、そしてこの温度で２時間維持する。生じた液体を室温まで冷却すると、若干の固形$AlCl_3$が析出する場合がある。以下に記載の異性化実験では、液相のみを触媒として使用した。このイオン性液体は、分解を起こすことなく、不活性雰囲気（N_2）中に貯蔵することができる。

例２

供給物Ａ：
環状炭化水素添加剤なし。
ｎ－ヘプタン２４．４重量％、２－メチルヘキサン３３．０重量％、３－メチルヘキサン３４．９重量％、２，４－ジメチルペンタン２．１重量％、２，３－ジメチルペンタン３．４重量％及び他のC_7異性体化合物２．２重量％。
複分枝状C_7成分の初期量：５．８重量％。
【００３１】
不活性雰囲気（N_2）中で、機械的攪拌機を備えたオートクレーブに、例１に従い調製したイオン性液体４０ｍｌ（５６ｇ）と、添加剤を所定の量（表１参照）で含む有機炭化水素供給物４０ｍｌとを投入する。この系を５ｂａｒのヘリウムで加圧し（サンプリングのため）、その後、一定の温度で激しく攪拌した（６００ｒｐｍ）。一定の間隔で炭化水素相のサンプルを採取し、そしてガスクロマトグラフィによって分析する。
例３
供給物Ｂ：
添加剤：メチルシクロヘキサン。
メチルシクロヘキサン３５．６重量％、ｎ－ヘプタン１９．５重量％、２－メチルヘキサン２０．４重量％、３－メチルヘキサン２０．０重量％、２，４－ジメチルペンタン１．０重量％、２，３－ジメチルペンタン１．５重量％及び他のC_7異性体化合物２．０重量％。
複分枝状C_7成分の初期量：２．７重量％。
【００３２】
実験は例２に記載のように行った。
例４
供給物Ｃ：
添加剤：ジメチルシクロペンタン及びメチルシクロヘキサン。
ジメチルシクロペンタン７．３重量％、メチルシクロヘキサン２１．３重量％、ｎ－ヘプタン１３．２重量％、２－メチルヘキサン１７．３重量％、３－メチルヘキサン１９．３重量％、３－エチルペンタン４．３重量％、２，２－ジメチルペンタン２．６重量％、２，４－ジメチルペンタン４．７重量％、３，３－ジメチルペンタン１．４重量％、２，３－ジメチルペンタン５．５重量％及び他のC_7化合物３．１重量％。
複分枝状C_7成分の初期量：１４．８重量％。
【００３３】
実験は例２に記載のように行った。
例５
供給物Ｄ：
添加剤：メチルシクロヘキサン。
メチルシクロヘキサン３５．３重量％、ｎ－ヘプタン１０．２重量％、２－メチルヘキサン１７．９重量％、３－メチルヘキサン１６．８重量％、３－エチルペンタン１．２重量％、２，２－ジメチルペンタン５．４重量％、２，４－ジメチルペンタン４．７重量％、３，３－ジメチルペンタン２．５重量％、２，３－ジメチルペンタン４．９重量％及び他のC_7化合物１．１重量％。
複分枝状C_7成分の初期量：１８．２重量％。
【００３４】
実験は例２に記載のように行った。
例６
供給物Ｅ：
添加剤：メチルシクロヘキサン。
メチルシクロヘキサン５０．９重量％、ｎ－ヘプタン１４．９重量％、２－メチルヘキサン１５．７重量％、３－メチルヘキサン１５．４重量％、２，４－ジメチルペンタン０．８重量％、２，３－ジメチルペンタン１．１重量％及び他のC_7化合物１．２重量％。

複分枝状C_7成分の初期量：２．０重量％。
実験は例２に記載のように行った。
表１
定義
複分枝状C_7成分：ジメチルペンタン類及びトリメチルブタン。
C_{6-}成分：炭素原子数が６以下の化合物。
C_{8+}成分：炭素原子数が８以上の化合物。
複分枝状C_7成分の収率は、複分枝状C_7成分の合計と定義される。
複分枝状C_7成分に対する選択性は、１００×（複分枝状C_7成分の合計）／（複分枝状C_7成分＋C_{6-}成分＋C_{8+}成分の合計）と定義される。
【００３５】

【表１】

例	添加剤	添加剤量（重量%）	温度（℃）	時間（分）	複分枝状異性体の収率（重量%）	選択性（%）
2	供給物Ａ：添加剤なし（参考例）	０重量%	５０	１０２ １３９ １９９ ２５４	８．０ ８．９ ９．７ ９．４	１０．０ １１．１ １１．４ １０．８
３ａ）	供給物Ｂ ＭＣＨ含有	３５．６重量% ＭＣＨ	５０	２４ ３９ ８９ １３５ １８８ ２７６	７．２ １２．０ １５．５ １６．９ １７．５ １７．８	９５．３ ９３．９ ７９．９ ６１．１ ５５．７ ４７．５
３ｂ）	供給物Ｂ：ＭＣＨ含有	３５．６重量% ＭＣＨ	２５	２９ ５８ １２８ １７７ ２６５ ３１８ ３６３ ４０３	３．３ ５．５ １０．８ １５．２ １７．７ １８．７ １９．２ １９．７	９６．６ ９８．０ ９７．４ ９５．７ ９０．０ ８６．７ ８２．５ ７８．４
４ａ）	供給物Ｃ：ＤＭＣＰ及びＭＣＨ含有	７．３重量% ＤＭＣＰ ２１．３重量% ＭＣＨ	５０	３４ ６０ １２２ １７９	１９．９ ２１．０ ２１．７ ２１．８	８９．０ ８２．０ ６７．５ ５４．０
４ｂ）	供給物Ｃ：ＤＭＣＰ及びＭＣＨ含有	７．３重量% ＤＭＣＰ ２１．３重量% ＭＣＨ	２５	３４ ６０ １２３ １８１ ２３８ ２９８ ３８０ ４３０	１４．９ １６．０ ２０．０ ２１．７ ２２．３ ２３．１ ２３．４ ２４．１	９２．５ ９３．３ ９２．２ ９１．０ ８９．３ ８３．７ ７９．３ ７６．８
５ａ）	供給物Ｄ：ＭＣＨ含有	３５．３重量% ＭＣＨ	５０	３６ ５９ １１５	２３．３ ２４．５ ２４．５	８６．７ ７７．６ ５７．４
５ｂ）	供給物Ｄ：ＭＣＨ含有	３５．３重量% ＭＣＨ	２５	３３ ６８ １３９ ２３７ ３０４	１８．７ ２０．３ ２３．２ ２５．５ ２６．０	９８．７ ９８．４ ９６．４ ９０．３ ８４．５
６	供給物Ｅ：ＭＣＨ含有	５０．９重量% ＭＣＨ	５０	５４ １２４ １８０ ２４５	９．０ １２．３ １４．１ １４．５	９３．２ ８１．７ ６７．７ ６１．９

フロントページの続き

(72)発明者 イーンドリッヒ・ホウスヴィッカ
チエコ、トウルノヴ、ロホチエッカ、２７１
(72)発明者 ヨーン・サヴィラ
デンマーク、コッケダール、グレセーガー、１２０
(72)発明者 コンラート・ヘルブスト
デンマーク、キングス・リングビー、メレアパルケン５７、２セ

Ｆターム(参考) 4G069 AA06 AA08 BA21A BA21B BA44A BC16A BC16B BC17A BD12A BD12B
BD13A BE13A BE14B BE17A BE33A BE33B BE38A CB41 CC14 DA02
FA01 FC08
4H029 BA03 BB02 BC02 BC05 BC08 CA00 DA00

【外国語明細書】

Title of Invention

Process of Paraffin Hydrocarbon Isomerisation Catalysed by an Ionic Liquid in the Presence of a Cyclic Hydrocarbon Additive

BACKGROUND OF THE INVENTION AND PRIOR ART

The present invention relates to a process for the isomerisation of paraffin hydrocarbons catalysed by an acidic ionic liquid catalyst in the presence of a cyclic hydrocarbon additive containing a structural entity with a tertiary carbon atom, which improves the selectivity towards the formation of multibranched paraffin hydrocarbons.

Paraffin hydrocarbons with high degree of branching are known to be useful blending components for motor gasoline due to their high octane numbers. Such paraffin hydrocarbon fraction can be produced in an isomerisation process increasing the octane number of the C_4-C_9 cuts. Isomerisation of C_4, C_5 and C_6 paraffins are common refinery processes based on use of e.g. an acidic Friedel-Crafts catalyst such as $AlCl_3$. Processes including higher fractions (C_7 to C_9 hydrocarbons) meet with significant difficulties due to low selectivity and low octane number of the once-through products.

Several different concepts based on the use of liquid catalysts, solid catalysts as well as supported catalysts have been reported in connection with paraffin isomerisation. Some references also describe the use of specific hydrocarbon additives to the paraffin feed resulting in a positive effect on the isomerisation reaction, such as reduced catalyst deactivation or higher selectivity towards branched products by limiting the cracking reactions. In the following some applications of such hydrocarbon additives are described.

US Patent No. 4,035,286 describes the isomerisation of methylpentane in the presence of catalyst systems comprised of a mixture of fluorinated alkane sulphonic acids and antimony pentafluoride, e.g. CF_3SO_3H and SbF_5. In this example a mixture of methylcyclopentane and cyclohexane is used as additives to the hydrocarbon feed in order to reduce cracking. The amount of methylcyclopetane/cyclohexane mentioned in the patent is in the range 2 wt% to 30 wt% and preferably from 5 wt% to 15 wt%.

In two articles, (1) "M. Bassir, B. Torck, M. Hellin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1987, V.4, pages 554-562", and (2) "M. Bassir, B. Torck, M. Hellin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1987, V.5, pages 760-766, respectively, the influence of isobutane as additive on the isomerisation of n-heptane catalysed by a mixture of HF and SbF_5 is reported. Both articles mention the use of a feed-mixture of isobutane (40-50 wt%), n-pentane (20-25 wt%), n-hexane (20-25 wt%) and n-heptane (10-20 wt%) concluding that n-heptane is isomerised without any cracking. In the case where the feed is composed of isobutane (40 wt%) and n-heptane (60 wt%), the amount of cracking is limited (in the order of 5 wt%).

US Patent No. 3,903,196 discloses the use of isobutane as additive in the isomerisation of n-hexane catalysed by a mixture of HF and SbF_5 on a solid support like fluorinated alumina. The isobutane concentrations in the hydrocarbon feed are above 25 wt% and preferably above 40 wt%. The presence of the hydrocarbon additive results in a reduced catalyst deactivation.

A different example on the use of hydrocarbon additives to the hydrocarbon feed in the paraffin isomerisation is described in US Patent No. 3,201,494. In this reference, isomerisation of pentane, hexane and heptane compounds is carried out using hexafluoroantimonic acid as catalyst. Use of isobutane (preferably 5 wt%-25 wt%) has shown increase of the rate of the isomerisation reaction. Furthermore, the deactivation rate of the catalyst can be decreased by adding certain cycloalkane compounds chosen from methylcyclopentane, cyclohexane, methylcyclohexane and ethylcyclohexane (preferably 5 wt%-50 wt%) to the feed.

In US Patent No. 3,394,202 the same catalyst system, hexafluoroantimonic acid, is described as a supported catalyst concept and used for paraffin hydrocarbon isomerisation. This system has the same advantageous characteristics, when isobutane and cycloalkanes are used as additives to the feed.

A relatively new class of acidic catalysts based on ionic liquids, amongst produced from $AlCl_3$, has recently been described in the literature (P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem., Int. Ed., 2000, V. 39, pages 3772-3789; T. Welton, Chem. Rev., 1999, V. 99, pages 2071-2083). This group of compounds also referred to as molten salts are constituted of:

(1) an inorganic anion, typically formed from metal halides, such as $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$ or other inorganic anions (SO_4^{2-}, NO_3^- PF_6^-, $CF_3SO_3^-$, BF_4^- etc.), and
(2) an organic cation, typically derived from N-heterocyclic or alkylammonium entities.

The melting point of ionic liquids is relatively low and an increasing number of ionic liquids are described with melting points below room temperature. Below some characteristics of ionic liquids are listed:

(1) They have a liquid range of about 300°C.
(2) They are good solvents for a wide range of inorganic, organic and polymeric materials.
(3) They exhibit Brønsted and Lewis acidity as well as superacidity.
(4) They have low or no vapour pressure.
(5) Most ionic liquids are thermally stable up to near 200°C, some ionic liquids are stable at much higher temperature (about 400-450°C).
(6) They are relatively cheap and easy to prepare and upscale.
(7) They are non-flammable and easy in operation.
(8) They are highly polar but non-coordinating materials.

Ionic liquids most frequently demonstrate Lewis acidic properties once they are formed by metal halides. In many cases, however, the ionic liquids also show strong Brønsted (proton) acidity. The proton acidity may originate both from the cation if it contains a proton at the quarternised N atom or from the anion if it contains protons, for instance in HSO_4^-, $H_2PO_4^-$.

Also HCl produced via partial hydrolysis for example of the chloroaluminate anion can explain strong proton acidity of the ionic liquids. Addition of a Brønsted Acid, e.g. H_2SO_4, to an ionic liquid containing chloroaluminate anions will

also increase the amount of protons in the medium and in the case when the Brønsted Acid reacts with the ionic liquid, HCl is liberated to the medium.

Lewis-acidic properties of ionic liquids are governed by two major factors: (1) the nature of the anion, and (2) the molar ratio of the organic part to the inorganic part (for instance in the case of ionic liquids based on metal halides Me $(Hal)_n$ by the molar fraction of Me $(Hal)_n$). If $X_{Me(Hal)n}<0.5$, the ionic liquid is called basic; if $X_{Me(Hal)n}=0.5$, this is the case of neutral ionic liquid, and finally if $X_{Me(Hal)n}>0.5$, the ionic liquid can be classified as acidic or in some cases superacidic.

The effect of superacidity of ionic liquids is quite frequently observed for $AlCl_3$-based compositions. Sometimes this effect is related to the presence of dry HCl in the system, which is dissolved in the ionic liquid. The Hammett function H_0 for such systems ($H_0=-18$) indicates superacidic properties of the ionic liquids comparable with those of HF-TaF_5 ($H_0=-16$) and "magic acid" HF-SbF_5 or FSO_3H-SbF_5 ($H_0=-25$). All these systems are much stronger acids as compared to the conventional 100% H_2SO_4 ($H_0=-12$), which marks the border of superacidity. Such ionic liquids are also stronger than the solid superacids like SO_4/ZrO_2 ($H_0=-16$), $H_3PW_{12}O_{40}$ ($H_0=-13.5$) or H-Nafion ($H_0=-12$).

Room-temperature ionic liquids are promising media for a wide range of catalytic reactions including downstream oil processing, basic organic synthesis and fine chemicals production. Among these processes of potential commercial interest are various alkylation, oligomerisation and isomeri-

sation reactions (D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, Catalysis Today, V. 74, 2002, pages 157-189).

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The object of the present invention is a process for the conversion of linear and/or branched paraffin hydrocarbons, into hydrocarbons with a higher degree of branching.

It has now been found that when the process comprise isomerisation in the presence of a ionic liquid catalyst, the selectivity towards formation of hydrocarbons with a higher degree of branching is considerably increased by adding a cyclic hydrocarbon compound containing a tertiary carbon atom. The presence of the specific hydrocarbon additives influences the reaction mechanism by increasing the selectivity towards the formation of paraffin hydrocarbons with a higher degree of branching. Thus, under appropriate reaction conditions this conversion is leading to paraffin hydrocarbon fraction with higher octane number.

A theoretical explanation on the effect of the cyclic hydrocarbon additive on the isomerisation reaction is given below. The role played by a cyclic hydrocarbon additive like e.g. methyl-cyclo-hexane could optionally be described based on its ability to form stable carbocations in the reaction medium. Tertiary carbocations are much more stable than secondary carbocations, which are much more stable than primary carbocations. Methylcyclohexane contains a structural entity with a tertiary carbon atom, which provides the possibility of forming relatively stable tertiary carbocations. This means that the methylcyclohexane by act-

ing as hydride-transfer agent might be able to scavenge carbocations by delivering hydride to a multibranched carbocation, thus forming a multibranched paraffin hydrocarbon product. In the presence of the cyclic hydrocarbon additives, formation of the multibranched paraffin hydrocarbon products is thus favoured over heavy compounds and cracking products resulting in a higher selectivity towards the desirable multi-branched paraffins. The carbocation formed by hydride abstraction from methylcyclohexane might then afterwards be able to abstract hydride from e.g. a methylhexane compound, which then can isomerise to a more branched compound.

The cyclic hydrocarbon compounds used as additives in the isomerisation of paraffin hydrocarbons can be chosen among mono-cyclic, bi-cyclic and poly-cyclic compounds with varying ring sizes, degree of branching and number of alkyl substituents.

The cyclic hydrocarbon compounds, useful as additives, are not limited to compounds containing a tertiary carbon atom. Also compounds, which in the reaction medium are transformed to a compound containing a structural unit with a tertiary carbon atom, can be used as additives e.g. cyclohexane, which under certain conditions will isomerise to methylcyclopentane, thus providing a compound with a tertiary carbon atom.

The cyclic hydrocarbon additives might be used alone or together with other additives.

The ionic liquids used for the hydrocarbon isomerisation reaction represent salts formed by an organic cation such as N-containing heterocyclic or N-containing aliphatic moiety and an inorganic anion, which may be an anion derived from metal halides or mixed metal halides. The cation may be an alkyl substituted pyridinium, piperidinium, quinolinium (or similar amine compounds) with one or several alkyl or aryl groups or an alkyl ammonium (mono, di, tri or tetra-alkyl ammonium compound). The anion may be derived from any metal halide with strong Lewis acidic properties for instance $AlCl_4^-$, $AlBr_4^-$, $GaCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_2Cl_6Br^-$ and the like. The ionic liquid chosen for paraffin isomerisation may be characterised by the amine: Lewis acid molar ratio from 1:3 to 2:1, more preferably from 1:2.5 to 1:1.

The ionic liquid catalyst may be used alone or in combination with a metal salt additive or a Brønsted Acid. The metal salt additive can be chosen from compounds containing a metal cation chosen from group 4, 6, 8, 11 or 12 (using current IUPAC nomenclature for the Periodic Table of elements with groups from 1-18), e.g. Mo(V), Fe(III) or Cu(II).

The Brønsted Acid can be chosen from HCl, CF_3SO_3H, $ClSO_3H$, H_2SO_4, H_3PO_4 and the like.

Physical mixtures of several of these additive compounds may also be used.

The solubility of hydrocarbons in ionic liquids is limited and for instance paraffins and naphthenes are generally immiscible with ionic liquids. Olefins and aromatic compounds

demonstrate a clear dependence of the solubility on the oleophilic properties of the ionic liquid. The longer the chain length of the radical attached to the N-heterocyclic moiety, the higher the solubility of olefins and aromatics in the ionic liquids. However, most of the commonly used organic solvents and reagents are immiscible with ionic liquids. This simplifies the use of ionic liquids in a bi-phasic system and provides a procedure for a simple product/catalyst separation.

Paraffin isomerisation can be carried out in pressurised equipment under high pressure or in a glass vessel at atmospheric pressure. The pressure in the autoclave can be varied from 1 bar to 60 bar. Any gas like helium, argon, nitrogen, hydrogen or dry air can be used in the reaction. The reaction temperature can vary in a range from -30 to 150°C. Temperatures out of this range can also be used, although they are less preferred.

Linear n-paraffins such as n-butane, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane and monomethyl-alkanes such as e.g. 2- and 3-methylhexane or a mixture thereof can be used as substrates of the isomerisation process forming a product containing paraffin hydrocarbons with a higher degree of branching.

In this disclosure different hydrocarbon feeds have been used for the isomerisation experiments as specified in the examples.

EXAMPLES

Example 1

In an inert atmosphere (N_2) trimethylamine hydrochloride (39.13 g, 0.409 mole) is added to aluminium chloride (98.28 g, 0.737 mole). The light-brown viscous melt which forms is heated to 90°C under stirring and kept at this temperature for 2 hours. From the resulting liquid may precipitate some solid $AlCl_3$ after cooling to room temperature. In the isomerisation experiments described below, only the liquid phase has been used as catalyst. The ionic liquid can be stored in inert atmosphere (N_2) without decomposition.

Example 2

Feed A:

No cyclic hydrocarbon additive present.

24.4 wt% n-heptane, 33.0 wt% 2-methylhexane, 34.9 wt% 3-methylhexane, 2.1 wt% 2,4-dimethylpentane, 3.4 wt% 2,3-dimethylpentane and 2.2 wt% of other C_7 isomer compounds.

Initial amount of Multi-branched C_7 products: 5.8 wt%.

In an inert atmosphere (N_2) an autoclave with mechanical stirrer is charged with 40 ml ionic liquid (56 g) prepared according to Example 1, and 40 ml of the organic hydrocarbon feed containing a certain amount of additive (see Table 1). The system was pressurised with 5 bar helium (for sampling) and afterwards vigorously stirred (600 rpm) at constant temperature. Samples of the hydrocarbon phase are taken at regular intervals and analysed by a gas chromatograph.

Example 3

Feed B:

Additive: Methylcyclohexane.

35.6 wt% methylcyclohexane, 19.5 wt% n-heptane, 20.4 wt% 2-methylhexane, 20.0 wt% 3-methylhexane, 1.0 wt% 2,4-dimethylpentane, 1.5 wt% 2,3-dimethylpentane and 2.0 wt% of other C_7 isomer compounds.

Initial amount of Multi-branched C_7 products: 2.7 wt%

Experiment performed as described in Example 2.

Example 4

Feed C:

Additive: Dimethylcyclopentane and methylcyclohexane.

7.3 wt% dimethylcyclopentane, 21.3 wt% methylcyclohexane, 13.2 wt% n-heptane, 17.3 wt% 2-methylhexane, 19.3 wt% 3-methylhexane, 4.3 wt% 3-ethylpentane, 2.6 wt% 2,2-dimethylpentane, 4.7 wt% 2,4-dimethylpentane, 1.4 wt% 3,3-dimethylpentane, 5.5 wt% 2,3-dimethylpentane and 3.1 wt% of other C_7 compounds.

Initial amount of multi-branched C_7 products: 14.8 wt%.

Experiment performed as described in Example 2.

Example 5

Feed D:

Additive: Methylcyclohexane.

35.3 wt% methylcyclohexane, 10.2 wt% n-heptane, 17.9 wt% 2-methylhexane, 16.8 wt% 3-methylhexane, 1.2 wt% 3-ethylpentane, 5.4 wt% 2,2-dimethylpentane, 4.7 wt% 2,4-dimethylpentane, 2.5 wt% 3,3-dimethylpentane, 4.9 wt% 2,3-dimethylpentane and 1.1 wt% of other C_7 compounds.

Initial amount of Multi-branched C_7 products: 18.2 wt%
Experiment performed as described in Example 2.

Example 6

Feed E:

Additive: Methylcyclohexane.

50.9 wt% methylcyclohexane, 14.9 wt% n-heptane, 15.7 wt% 2-methylhexane, 15.4 wt% 3-methylhexane, 0.8 wt% 2,4-dimethylpentane, 1.1 wt% 2,3-dimethylpentane and 1.2 wt% of other C_7 compounds.

Initial amount of Multi-branched C_7 products: 2.0 wt%
Experiment performed as described in Example 2.

Table 1

DEFINITIONS

Multi-branched C_7 products: Dimethylpentanes and trimethylbutane.

C_{6-} products: Compounds containing six and less than six carbon atoms.

C_{8+} products: Compounds containing eight and more than eight carbon atoms.

Yield of multi-branched C_7 products is defined as:
Sum of multi-branched C_7 products.

Selectivity to multi-branched C_7 products is defined as:
100x(sum of multi-branched C_7 products)/(sum of multi-branched C_7 products + C_{6-} products + C_{8+} products).

Example	Additive	Amount of additive (wt%)	Temperature (°C)	Time (min)	Yield of multi-branched isomers (wt-%)	Selectivity (%)
2	Feed A: No additive (reference example)	0 wt%	50	102 139 199 254	8.0 8.9 9.7 9.4	10.0 11.1 11.4 10.8
3 a)	Feed B: Containing MCH	35.6 wt% MCH	50	24 39 89 135 188 276	7.2 12.0 15.5 16.9 17.5 17.8	95.3 93.9 79.9 61.1 55.7 47.5
3 b)	Feed B: Containing MCH	35.6 wt% MCH	25	29 58 128 177 265 318 363 403	3.3 5.5 10.8 15.2 17.7 18.7 19.2 19.7	96.6 98.0 97,4 95.7 90.0 86.7 82.5 78.4
4 a)	Feed C: Containing DMCP and MCH	7.3 wt% DMCP 21.3 wt% MCH	50	34 60 122 179	19.9 21.0 21.7 21.8	89.0 82.0 67.5 54.0
4 b)	Feed C: Containing DMCP and MCH	7.3 wt% DMCP 21.3 wt% MCH	25	34 60 123 181 238 298 380 430	14.9 16.0 20.0 21.7 22.3 23.1 23.4 24.1	92.5 93.3 92.2 91.0 89.3 83.7 79.3 76.8
5 a)	Feed D: Containing MCH	35.3 wt% MCH	50	36 59 115	23.3 24.5 24.5	86.7 77.6 57.4
5 b)	Feed D: Containing MCH	35.3 wt% MCH	25	33 68 139 237 304	18.7 20.3 23.2 25.5 26.0	98.7 98.4 96.4 90.3 84.5
6	Feed E: Containing MCH	50.9 wt% MCH	50	54 124 180 245	9.0 12.3 14.1 14.5	93.2 81.7 67.7 61.9

CLAIMS

1. Process for isomerisation of paraffin hydrocarbons catalysed by an ionic liquid catalyst in the presence of one or more cyclic hydrocarbon additives in a reaction medium, which cyclic hydrocarbon additives contain and/or are transformed in the reaction medium to a compound containing a structural unit with a tertiary carbon atom.

2. A process according to claim 1, wherein the cyclic hydrocarbon additive is chosen among compounds containing from 6 to 8 carbon atoms.

3. A process according to claim 1, wherein the cyclic hydrocarbon additive is chosen from methylcyclohexane, dimethylcyclopentane or mixtures thereof.

4. A process according to claim 1, wherein the ionic liquid catalyst comprises an N-containing heterocyclic and/or aliphatic organic cation and an inorganic anion derived from metal halides or mixed metal halides.

5. A process of claim 1, wherein a cation of the ionic liquid catalyst is an N-aliphatic moiety with one or more alkyl or aryl groups.

6. A process of claim 5, wherein the N-aliphatic moiety is an ammonium compound and/or an alkyl substituted pyridinium, piperidinium or quinolinium compound.

7. A process of claim 1, wherein the anion of the ionic liquid is derived from a metal halide with strong Lewis acidic properties.

8. A process of claim 1, wherein the ionic liquid catalyst is obtained by combining N-containing heterocyclic and/or N-containing aliphatic organic compounds with one or more metal halides in a molar ratio of between 1:3 and 1:0.5.

9. A process of claim 4, wherein the metal halide is selected from $AlCl_4^-$, $AlBr_4^-$, $GaCl_4^-$, $Al_xCl_{3x+1}^-$, $1<x<2$ and $Al_xCl_{3x}Br^-$, $1<x<2$.

10. A process of claim 1, wherein the isomerisation is performed at a pressure from 1 to 60 bar and a temperature from -30 to 150°C and a hydrocarbon feed: catalyst volume ratio is from 20:1 to 1:20.

ABSTRACT

A process for the conversion of linear and/or branched paraffins hydrocarbons, catalysed by an ionic liquid catalyst, in the presence of a cyclic hydrocarbon additive containing a tertiary carbon atom. The presence of the specific hydrocarbon additives influences the reaction mechanism by increasing the selectivity towards the formation of paraffin hydrocarbons with a higher degree of branching.