

KORRIGERT FORSIDE / CORRECTED FRONT COVER



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315975**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 10 G 29/28, 29/20, C 07 C 7/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19985857	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1998.12.14	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1998.12.14	(30) Prioritet	1997.12.19, DK, 1494/97
(41) Alm. tilgj.	1999.06.21		
(45) Meddelt dato	2003.11.24		
(71) Patenthaver	Haldor Topsøe A/S, Postboks 213, DK-2800 Lyngby, DK		
(72) Oppfinner	Sven Ivar Hommeltoft, DK-3400 Hillerød, DK Karsten Laurents, DK-2800 Lyngby, DK Annemarie Bauer, DK-3460 Birkerød, DK		
(74) Fullmektig	Zacco Norway AS, 0106 Oslo		

(54) Benevnelse **Fjernelse av alkylhalogenider fra hydrokarbonstrøm**

(56) Anførte publikasjoner US 4990716, US 5672797

(57) Sammendrag

Prosess for fjernelse av alkylhalogenider fra et flytende hydrokarbonsubstrat ved reaksjon mellom halogenid og et isoalkan og/eller aromatiske hydrokarboner, i nærvær av en sur katalysator understøttet på et fast bæremateriale.

Foreliggende oppfinnelse er rettet mot en fremgangsmåte for fjernelse av alkylhalogenider fra et flytende hydrokarbonsubstrat ved å omsette halogenidene med isoalkan og/eller aromatiske hydrokarboner i nærvær av en understøttet flytende fase av sur katalysator i en fastsjiktreaktor under milde betingelser.

5

Flere fremgangsmåter ved oljeraffinering omfatter katalysatorer inneholdende halogenider som blir omdannet til alkylhalogenider ved reaksjon med hydrokarboner i prosess-strømmen. Alkylhalogenider som er oppløselige i hydrokarbonstrømmen, er ikke ønskelige i produktet fra prosessen. For eksempel dannes isoalkylfluorider i HF-

10 katalyserte prosesser, slike som isobutanalkylering eller isoalkylklorider i produktet fra prosesser slik som lett alkanisomerisasjon eller naftareformering ved hjelp av kloridaktiverede katalysatorer.

Kjente tekniske fremgangsmåter til fjernelse av alkylfluorider fra et hydrokarbonsubstrat

15 bruker generelt absorpsjon i en isoparaffinstrøm (U.S.-patent nr. 4.009.222) eller på polymeriske harpisker (U.S.-patent nr. 5.300.685). Videre er det kjent at alkylfluorid kan utvinnes fra isoparaffin ved ekstraksjon med HF (U.S.-patent nr. 3.784.628) eller destillasjon (U.S.-patent nr. 3.769.177).

20 Det har nå blitt oppdaget at alkylhalogenider effektivt kan fjernes fra en flytende hydrokarbonstrøm ved lave temperaturer ved reaksjon med isoalkan og/eller aromatiske hydrokarboner ved tilstedeværelse av en sur katalysator.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgende en fremgangsmåte til fjernelse av alkyl-

25 halogenider fra et flytende hydrokarbonsubstrat ved reaksjon mellom halogenidet og en isoalkan og/eller aromatiske hydrokarboner i nærvær av en sur katalysator understøttet av et fast støttemateriale.

Alkylhalogenider behandlet i prosessen ifølge foreliggende oppfinnelse, reagerer med

30 isoalkaner eller aromatiske hydrokarboner for å danne et alkylert substrat og et hydrogenhalogenid.

Spesielt brukbare hydrokarboner er de som vanligvis anvendes i alkylering av hydrokarboner omfattende isobutan og høyere isoalkaner eller aromatiske hydrokarboner.

35

Foretrukne sure katalysatorer er de med en høy surhetsgrad, og de som omfatter perfluorerte sulfonsyrer, slik som trifluormetansulfonsyre og perfluor-alkansulfonsyrer.

Understøttelsesmaterialet blir vanligvis valgt fra gruppen av syreressistente ildfaste materialer, og er fortrinnsvis silikagel. Understøttelsesmaterialet kan derved anta enhver hensiktsmessig form slik som partikler, tabletter, piller og lignende, eller det kan være på monolittisk form.

5

I en videre foretrukket anvendelse av foreliggende oppfinnelse, blir tilstedeværelse av trifluormetansulfonsyre understøttet av et fast sjikt av silikagelpartikler. Foreliggende oppfinnelse vil bli tydeliggjort ved hjelp av følgende eksempler.

10 EKSEMPLER

Eksempel 1

Fjernelse av sec-butyklorid ved reaksjon med isobutan.

15

Reaksjonen ble utført i en 100 ml reaktor fylt med silikagel (Merck 100, 0,2-0,5 mm partikkelstørrelse). Reaktoren ble holdt ved en temperatur på 0°C og 40°C i et termostatert bad. 6 ml trifluormetansulfonsyre ble injektert inn i reaktoren, og en matestrøm på 0,1 vekt-% sec-butyklorid og 5 vekt-% 2-buten i isobutan ble så ført gjennom reaktoren ved en flythastighet på 2,5-3 g/min. Trykket ble holdt ved omkring 15 bar for å sikre at matestrømmen forblir i den flytende fasen. Omdannelsen av sec-butyklorid ble målt ved GC-analyser av effluentstrømmen. Ved en temperatur på 0°C ble 65% sec-butykloridinnhold i matestrømmen fjernet, og mer enn 98% ved 40°C.

25

Eksempel 2

Fjernelse av isopropylfluorid.

En reaktor som beskrevet i eksempel 1, ble holdt ved 30°C. 6 ml trifluormetansulfonsyre ble injektert inn i reaktoren, og matestrømmen inneholdende 0,2 vekt-% isopropylfluorid og 5 vekt-% 2-buten i isobutan ble så ført gjennom reaktoren ved en hastighet på 8 g/min. og et trykk på omkring 15 bar. Omdannelsen av isopropylfluorid ble bestemt ved hjelp av GC-analyse av effluentstrømmen fra reaktoren.

Isopropylfluorid ble stort sett fjernet ved reaksjon med matestrømmen (>99%).

Eksempel 3

Fjernelse av isopropylfluorid i en olefinfri matestrøm.

- 5 Fjernelse av isopropylfluorid ble utført i en lignende prosess som beskrevet ovenfor i eksempel 2, bortsett fra at en matestrøm med 5 vekt-% isopropylfluorid i isobutan ble benyttet. Etter en viss tid i drift, avslørte analysen av effluentstrømmen at fjernelsen av isopropylfluorid og dannelsen av et hydrokarbonprodukt, med en sammensetning tilsvarende sammensetningen av alkylerte produkter som dannes ved alkylering av isobutan med propen.
- 10

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fjernelse av alkylhalogenider fra et flytende hydrokarbonsubstrat,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d en omsetning av halogenidet med en
isoalkan og/eller aromatiske hydrokarboner i nærvær av en sur katalysator understøttet
på et fast bærermateriale.

2.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
katalysatoren er en flytende supersyre.

3.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
katalysatoren er en perfluorert sulfonsyre.

4.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
katalysatoren er trifluormetansulfonsyre.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det
faste bærer materialet er silikagel.

25 6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
hydrokarbonsubstratet består av isobutan.