



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0020915

(51)⁷ **C07C 2/58, B01J 27/14, C07C 9/14, 9/22** (13) **B**

(21) 1-2014-01329

(22) 20.06.2013

(86) PCT/US2013/046702 20.06.2013

(87) WO2014/004232 03.01.2014

(30) 61/664,385 26.06.2012 US

61/664,405 26.06.2012 US

61/664,430 26.06.2012 US

(45) 27.05.2019 374

(43) 27.07.2015 328

(73) UOP LLC (US)

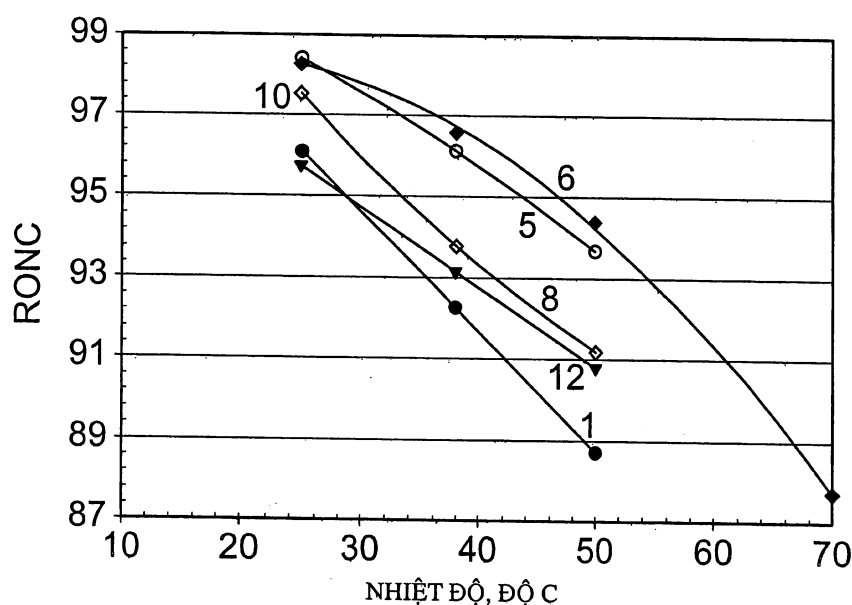
25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States of America

(72) Susie C. MARTINS (US), Douglas A. NAFIS (US), Alakananda BHATTACHARYYA (US)

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) **QUY TRÌNH ALKYL HÓA ISOPARAFIN**

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra sản phẩm alkylat. Quy trình này bao gồm bước trộn dòng isoparaifin với dòng olefin trong thiết bị phản ứng alkyl hóa. Thiết bị phản ứng alkyl hóa chứa chất xúc tác để thực hiện phản ứng. Chất xúc tác là chất lỏng ion, mà cụ thể là chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni bậc bốn, và phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ bằng hoặc gần bằng nhiệt độ môi trường xung quanh.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình alkyl hóa các parafin. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình alkyl hóa olefin-parafin bằng cách sử dụng chất lỏng ion.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình alkyl hóa parafin cùng với olefin để sản xuất các sản phẩm alkylat cho xăng có thể sử dụng nhiều loại chất xúc tác khác nhau. Việc lựa chọn chất xúc tác phụ thuộc vào sản phẩm cuối cùng mà nhà sản xuất mong muốn. Chất lỏng ion là chất xúc tác có thể được sử dụng trong nhiều phản ứng xúc tác, bao gồm phản ứng alkyl hóa parafin cùng với olefin. Chất lỏng ion là hỗn hợp chủ yếu bao gồm các muối có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiệt độ trong phòng, và sẽ tạo ra các hợp phần lỏng ở nhiệt độ thấp hơn điểm nóng chảy riêng của các thành phần.

Chất lỏng ion về cơ bản là muối ở trạng thái lỏng, và được mô tả trong các patent Mỹ số US 4,764,440; US 5,104,840; và US 5,824,832. Các chất lỏng ion khác nhau có các đặc tính rất khác nhau và việc sử dụng các chất lỏng ion phụ thuộc vào đặc tính của chất lỏng ion đó. Tùy thuộc vào cation hữu cơ của chất lỏng ion và anion, chất lỏng ion có thể có các đặc tính rất khác nhau. Trạng thái thay đổi đáng kể ở các khoảng nhiệt độ khác nhau, và tốt hơn là tìm ra các chất lỏng ion không cần phải hoạt động dưới các điều kiện khắc nghiệt hơn, như làm lạnh.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến quy trình alkyl hóa parafin với olefin. Các parafin bao gồm dòng các parafin và các isoparafin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn là, dòng bao gồm các isoparafin có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon. Dòng olefin bao gồm các olefin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn là dòng bao gồm các olefin có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon. Quy trình này bao gồm bước dẫn parafin và olefin vào thiết bị phản ứng alkyl hóa được vận hành ở các điều kiện phản ứng để tạo ra sản phẩm alkylat.

Thiết bị phản ứng alkyl hóa chứa chất xúc tác lỏng ion là phosphoni haloaluminat bậc bốn. Chất lỏng ion có cấu trúc $PR_1R_2R_3R_4-Al_2X_7$ với P là nhóm phosphoni và R_1 , R_2 , R_3 và R_4 là các nhóm alkyl gắn với nhóm phosphoni. Các nhóm alkyl R_1 , R_2 và R_3 là các nhóm alkyl giống nhau, và R_4 là nhóm alkyl có số lượng nguyên tử cacbon lớn hơn. Nhóm alkyl bao gồm R_1 , R_2 và R_3 có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, và nhóm alkyl bao gồm R_4 có từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon. Phần anion của chất lỏng ion bao gồm Al_2X_7 , với X là halogenua từ nhóm F, Cl, Br, hoặc I.

Theo một phương án, các nhóm alkyl theo sáng chế bao gồm nhóm alkyl R_4 có ít nhất nhiều hơn 1 nguyên tử cacbon so với nhóm R_1 , với các nhóm alkyl R_2 và R_3 giống như nhóm R_1 .

Theo phương án khác, các nhóm R_1 và R_4 được chọn sao cho khi các nhóm R_1 và R_4 là các parafin, hoặc HR_1 và HR_4 , thì HR_4 được chọn bởi vì có điểm sôi ở áp suất khí quyển ở nhiệt độ ít nhất là 30°C cao hơn điểm sôi của HR_1 .

Các mục đích, các ưu điểm và các ứng dụng khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này nhờ phần mô tả chi tiết và các hình vẽ kèm theo sau đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện ảnh hưởng của độ dài chuỗi bên bất đối xứng lên hiệu quả alkyl hóa của các chất lỏng ion phosphoni-cloaluminat;

Fig.2 thể hiện ảnh hưởng của độ dài chuỗi bên đối xứng lên hiệu quả alkyl hóa của các chất lỏng ion phosphoni-cloaluminat;

Fig.3 thể hiện sự so sánh về hiệu quả alkyl hóa của các chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni và trên cơ sở nitơ; và

Fig.4 thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ chọn lọc sản phẩm đối với các chất lỏng ion cloaluminat trên cơ sở P và trên cơ sở N.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất lỏng ion đã được bộc lộ trong các tài liệu và trong các patent. Các chất lỏng ion có thể được sử dụng cho các phản ứng xúc tác khác nhau, và việc sử dụng các chất lỏng ion trong các phản ứng alkyl hóa hiện là mối quan tâm đặc biệt. Các chất lỏng ion, như được sử dụng trong bản mô tả này, là phức chất của các hỗn hợp với chất lỏng ion bao gồm cation hữu cơ và hợp chất anion và hợp chất anion thường là anion vô cơ. Mặc dù các chất xúc tác này có thể rất hoạt động, nhưng với các phản ứng alkyl hóa, các chất này đòi hỏi thực hiện phản ứng ở các nhiệt độ thấp, thường là nằm trong khoảng từ -10°C đến 0°C , để tối đa hóa lượng sản phẩm alkylat. Do đó cần phải làm lạnh thiết bị phản ứng và nguyên liệu cấp vào thiết bị phản ứng, và làm tăng thêm đáng kể chi phí về trang thiết bị và năng lượng cho việc sử dụng các chất lỏng ion trong quy trình alkyl hóa. Các tiền chất xúc tác lỏng ion phổ biến nhất cho các ứng dụng alkyl hóa bao gồm các cation trên cơ sở imidazol hoặc trên cơ sở pyridin kết hợp với anion cloaluminat (Al_2Cl_7^-).

Thành phần anion của chất lỏng ion thường bao gồm haloaluminat có dạng $\text{Al}_n\text{X}_{3n+1}$, với n là từ 1 đến 5. Halogen phổ biến nhất, Ha, là clo, hoặc Cl. Hỗn hợp chất lỏng ion có thể bao gồm hỗn hợp của các haloaluminat với n là 1 hoặc 2, và bao gồm một lượng nhỏ các haloaluminat với n bằng 3 hoặc lớn hơn. Khi nước đi vào phản ứng, mặc dù nước mang theo nguyên liệu, hoặc nếu không thì có thể có sự thay đổi, với haloaluminat tại ra phức hydroxit, hoặc thay thế cho $\text{Al}_n\text{X}_{3n+1}$, $\text{Al}_n\text{X}_m(\text{OH})_x$ được tạo ra với $m+x = 3n+1$. Ưu điểm của các chất lỏng ion (IL) để sử dụng dưới dạng chất xúc tác là chịu được độ ẩm. Mặc dù độ ẩm là không mong muốn, tuy nhiên các chất xúc tác chịu được ẩm có lợi thế. Ngược lại, các chất xúc tác rắn được sử dụng trong alkyl hóa thường nhanh bị mất hoạt tính do sự có mặt của nước. Các chất lỏng ion cũng thể hiện một số lợi thế so với các xúc tác alkyl hóa lỏng khác, như ít ăn mòn hơn so với các xúc tác tương tự HF, và không dễ bay hơi.

Người ta đã phát hiện ra rằng các phản ứng alkyl hóa sử dụng một số chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni cho các sản phẩm có chỉ số octan cao khi được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn hoặc gần với nhiệt độ môi trường xung quanh. Do đó, chi phí vận hành có thể được giảm xuống đáng kể bằng cách loại bỏ thiết bị làm lạnh khỏi quy

trình. Sáng chế đề xuất quy trình alkyl hóa các parafin sử dụng chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni. Quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng hoặc cao hơn trong thiết bị phản ứng alkyl hóa để tạo ra dòng sản phẩm alkylat với chỉ số octan cao. Quy trình bao gồm bước dẫn parafin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon vào thiết bị phản ứng alkyl hóa, và cụ thể là isoparafin có từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon vào thiết bị phản ứng alkyl hóa. Olefin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon được dẫn vào thiết bị phản ứng alkyl hóa. Olefin và isoparafin được phản ứng khi có mặt chất xúc tác lỏng ion và ở các điều kiện phản ứng để tạo ra sản phẩm alkylat. Chất xúc tác lỏng ion là chất lỏng ion haloaluminat trên cơ sở phosphoni được ghép với chất đồng xúc tác axit Brønsted được chọn từ nhóm bao gồm HCl, HBr, HI và các hỗn hợp của chúng.

Các chất lỏng ion thiết lập hoạt động bao gồm các chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni được chọn từ nhóm bao gồm trihexyl-tetradexyl phosphoni- Al_2X_7 , tributylhexylphosphoni- Al_2X_7 , tripropylhexylphosphoni- Al_2X_7 , tributylmethylphosphoni- Al_2X_7 , tributylpentylphosphoni- Al_2X_7 , tributylheptylphosphoni- Al_2X_7 , tributyl-octylphosphoni- Al_2X_7 , tributyl-nonylphosphoni- Al_2X_7 , tributyl-dexylphosphoni- Al_2X_7 , tributylundexylphosphoni- Al_2X_7 , tributyl-dodexyl phosphoni- Al_2X_7 , tributyl-tetradexylphosphoni- Al_2X_7 , và các hỗn hợp của chúng. X bao gồm ion halogen được chọn từ nhóm bao gồm F, Cl, Br, I, và các hỗn hợp của chúng. Chất lỏng ion được ưu tiên là tri-n-butyl-hexylphosphoni- Al_2X_7 , với halogen được ưu tiên, X, được chọn từ Cl, Br, I và các hỗn hợp của chúng. Chất lỏng ion được ưu tiên khác là tributylpentylphosphoni- Al_2X_7 , trong đó X bao gồm ion halogen được chọn từ nhóm bao gồm Cl, Br, I và các hỗn hợp của chúng. Chất lỏng ion được ưu tiên khác nữa là tributyl-octylphosphoni- Al_2X_7 , trong đó X bao gồm ion halogen được chọn từ nhóm bao gồm Cl, Br, I và các hỗn hợp của chúng. Cụ thể, halogen phổ biến nhất, X, được sử dụng là Cl.

Các ví dụ cụ thể về các chất lỏng ion theo sáng chế sử dụng các chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni được trộn với nhôm clorua. Độ axit cần được kiểm soát để tạo ra các điều kiện alkyl hóa thích hợp. Chất lỏng ion thường được điều chế đến độ axit đủ mạnh để cân bằng nhờ sự có mặt của chất đồng xúc tác, như axit Brønsted. HCl hoặc axit Brønsted bất kỳ có thể được sử dụng làm chất đồng xúc tác để tăng độ hoạt động

của chất xúc tác bằng cách tăng độ axit tổng thể của chất xúc tác trên cơ sở chất lỏng ion.

Các điều kiện phản ứng bao gồm nhiệt độ lớn hơn 0°C với nhiệt độ ưu tiên lớn hơn 20°C . Các chất lỏng ion cũng có thể hóa rắn ở các nhiệt độ cao vừa phải, và do đó tốt hơn là chất lỏng ion duy trì được trạng thái lỏng của nó trong một khoảng nhiệt độ hợp lý. Điều kiện phản ứng được ưu tiên bao gồm nhiệt độ cao hơn hoặc bằng 20°C và nhỏ hơn hoặc bằng 70°C . Phạm vi điều kiện hoạt động được ưu tiên hơn bao gồm nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 20°C và nhỏ hơn hoặc bằng 50°C .

Do độ hòa tan của các hydrocacbon trong các chất lỏng ion thấp, nên việc alkyl hóa các olefin-các isoparafin, giống như hầu hết các phản ứng trong các chất lỏng ion, thường là lưỡng pha và diễn ra tại bề mặt tiếp xúc trong pha lỏng. Phản ứng alkyl hóa xúc tác thường được thực hiện trong pha hydrocacbon lỏng, trong hệ phân đoạn, hệ bán phân đoạn hoặc hệ liên tục sử dụng một giai đoạn phản ứng như thông thường đối với alkyl hóa hợp chất béo. Isoparafin và olefin có thể được đưa vào riêng biệt hoặc dưới dạng hỗn hợp. Tỷ lệ mol giữa isoparafin và olefin nằm trong khoảng từ 1 đến 100, ví dụ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 50, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 20.

Trong hệ bán gián đoạn, isoparafin được đưa vào trước, sau đó mới đến olefin hoặc hỗn hợp isoparafin và olefin. Chất xúc tác được xác định trong thiết bị phản ứng đối với lượng các olefin, với tỷ lệ khối lượng chất xúc tác so với olefin nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2. Cần khuấy mạnh để đảm bảo các chất phản ứng và chất xúc tác tiếp xúc tốt với nhau. Nhiệt độ phản ứng có thể nằm trong khoảng từ 0°C đến 100°C , tốt hơn là trong khoảng từ 20°C đến 70°C . Áp suất có thể nằm trong khoảng từ áp suất khí quyển đến 8000 kPa, tốt hơn là áp suất đủ để giữ các chất phản ứng trong pha lỏng. Thời gian lưu các chất phản ứng trong bình phản ứng nằm trong khoảng từ vài giây đến hàng giờ, tốt nhất là từ 0,5 phút đến 60 phút. Nhiệt được tạo ra bởi phản ứng có thể được khử bằng các phương tiện đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Ở cửa ra của thiết bị phản ứng, pha hydrocacbon được tách ra khỏi pha chất lỏng ion bằng cách lắng nhờ trọng lực dựa vào độ chênh lệch tỷ trọng,

hoặc bằng các kỹ thuật phân tách khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Sau đó các hydrocacbon được phân tách bằng cách chưng cất và isoparafin ban đầu chưa chuyển hóa được đưa vào lại thiết bị phản ứng.

Các điều kiện alkyl hóa thông thường có thể bao gồm thể tích chất xúc tác trong thiết bị phản ứng là từ 1 % thể tích đến 50 % thể tích, nhiệt độ là từ 0°C đến 100°C, áp suất là từ 300 kPa đến 2500 kPa, tỷ lệ mol isobutan trên olefin là từ 2 đến 20 và thời gian lưu là từ 5 phút đến 1 giờ.

Parafin được sử dụng trong quy trình alkyl hóa thích hợp là bao gồm isoparafin có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon, và tốt hơn là có từ 4 đến 5 nguyên tử cacbon. Olefin được sử dụng trong quy trình alkyl hóa thích hợp là có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là từ 3 đến 5 nguyên tử cacbon. Một trong số các mục đích là nâng cấp các hydrocacbon C4 có giá trị thấp thành các alkylat có giá trị cao hơn. Với mục đích đó, một phương án cụ thể là alkyl hóa các butan với các buten để tạo ra các hợp chất C₈. Các sản phẩm được ưu tiên bao gồm trimethylpentan (TMP), và trong khi các đồng phân C₈ khác được tạo ra, một đồng phân cạnh tranh là dimethylhexan (DMH) cũng được tạo ra. Chất lượng của dòng sản phẩm có thể được đo theo tỷ lệ TMP/DMH, với tỷ lệ cao được mong muốn.

Theo phương án khác, sáng chế bao gồm bước dẫn isoparafin và olefin vào thiết bị phản ứng alkyl hóa, với thiết bị phản ứng alkyl hóa bao gồm chất xúc tác lỏng ion để thực hiện phản ứng olefin với isoparafin để tạo ra sản phẩm alkylat. Isoparafin có thể bao gồm các parafin, và có từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon, và olefin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon. Chất xúc tác lỏng ion bao gồm chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni là phosphoni haloaluminat bậc bốn. Chất lỏng ion có cấu trúc dạng $PR_1R_2R_3R_4-Al_2X_7$, với P là phần phosphoni của chất lỏng ion, R₁, R₂, R₃, và R₄ là các nhóm alkyl có từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon, và X là halogen từ nhóm F, Cl, Br, I và các hỗn hợp của chúng.

Cấu trúc khác bao gồm các nhóm alkyl R₁, R₂ và R₃ là các nhóm alkyl giống nhau. Và R₄ bao gồm nhóm alkyl khác biệt, trong đó nhóm R₄ lớn hơn nhóm R₁, và HR₄ có điểm sôi ít nhất là 30°C cao hơn điểm sôi của HR₁, ở áp suất khí quyển.

Theo một phương án, R_1 , R_2 và R_3 bao gồm nhóm alkyl có từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là R_1 , R_2 và R_3 có 4 nguyên tử cacbon. Theo phương án này, nhóm R_4 bao gồm nhóm alkyl có từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn là R_4 có 6 nguyên tử cacbon. Theo phương án này, phức chất phosphoni halogenua bậc bốn là tributylhexylphosphoni- Al_2Cl_7 .

Theo phương án khác, sáng chế bao gồm bước dẫn isoparafin và olefin vào thiết bị phản ứng alkyl hóa, với thiết bị phản ứng alkyl hóa bao gồm chất xúc tác lỏng ion để thực hiện phản ứng olefin với isoparafin để tạo ra sản phẩm alkylat. Isoparafin có thể bao gồm các parafin, và có từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon, và olefin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon. Chất xúc tác lỏng ion bao gồm chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni là phosphoni haloaluminat bậc bốn. Chất lỏng ion có cấu trúc dạng $PR_1R_2R_3R_4-Al_2X_7$, với P là phần phosphoni của chất lỏng ion, và R_1 , R_2 , R_3 , và R_4 là các nhóm alkyl có từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon. Cấu trúc còn bao gồm các nhóm alkyl R_1 , R_2 và R_3 là các nhóm alkyl giống nhau, và R_4 bao gồm nhóm alkyl khác biệt, trong đó nhóm R_4 lớn hơn nhóm R_1 , và R_4 có nhiều hơn ít nhất 1 nguyên tử cacbon so với nhóm R_1 .

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Điều chế chất lỏng ion tributylododexyl phosphoni cloaluminat

Tributylododexyl phosphoni cloaluminat là chất lỏng ion ở nhiệt độ trong phòng được điều chế bằng cách trộn tributylododexyl phosphoni clorua khan đồng thời bổ sung từ từ 2 mol nhôm clorua khan trong môi trường khí trơ. Sau một vài giờ trộn, thu được chất lỏng màu vàng nhạt. Chất lỏng ion có tính axit thu được được sử dụng làm chất xúc tác để alkyl hóa isobutan với 2-buten.

Ví dụ 2: Alkyl hóa isobutan với 2-buten sử dụng chất xúc tác lỏng ion tributylododexylphosphoni- Al_2Cl_7

Thực hiện alkyl hóa isobutan với 2-buten trong nồi chưng áp khuấy liên tục dung tích 300 xentimet khối (cc). Đổ 8 gam chất lỏng ion tributylododexylphosphoni (TBDDP)- Al_2Cl_7 và 80 gam isobutan vào nồi chưng áp trong hộp găng tay để tránh bị nhiễm hơi ẩm. Sau đó tăng áp nồi chưng áp lên áp suất 500 psig sử dụng nitơ. Bắt đầu

khuấy ở tốc độ 1900 vòng/phút. Sau đó đổ 8 gam nguyên liệu olefin (nguyên liệu 2-buten có chứa 10% vết n-pentan được bổ sung) vào nồi chưng áp ở tốc độ không gian olefin là 0,5g olefin/g chất lỏng ion/giờ đến khi đạt được tỷ lệ mol isobutan/olefin mục tiêu là 10:1. Dừng khuấy và để lắng các pha chất lỏng ion và hydrocacbon trong thời gian 30 giây. (Trên thực tế gần như phân tách ngay). Sau đó phân tích pha hydrocacbon bằng sắc ký khí (Gas Chromatography (GC)). Trong ví dụ này, nhiệt độ nồi chưng áp được duy trì ở 25°C.

Bảng 1. Alkyl hóa với chất xúc tác lỏng ion TBDDP- Al_2Cl_7

Độ chuyển hóa olefin, % khối lượng	100,0
Sản lượng C_5+ , khối lượng alkylat/khối lượng olefin	2,25
Alkylat C_5+ , chỉ số octan RON-C	95,7
Độ chọn lọc $\text{C}_5\text{-C}_7$, % khối lượng	15
Độ chọn lọc C_8 , % khối lượng	77
Độ chọn lọc C_9+ , % khối lượng	8
TMP/DMH	13,7

Các ví dụ từ 3 đến 30

Các bước như trong ví dụ 2 được lặp lại với một loạt các chất xúc tác lỏng ion phosphoni cloaluminat khác nhau ở các nhiệt độ 25°C (bảng 2), 38°C (bảng 3), và 50°C (bảng 4). Bốn chất lỏng ion imidazol hoặc pyridin được sử dụng trong các ví dụ để thể hiện độ chênh lệch hiệu suất giữa các chất lỏng ion trên cơ sở P và trên cơ sở N. Các chất lỏng ion là: A – tributylodexyl phosphoni- Al_2Cl_7 , B – tributylhexyl phosphoni- Al_2Cl_7 , C – tributylheptyl phosphoni- Al_2Cl_7 , D – tributylhexyl phosphoni- Al_2Cl_7 , E – tributylpentyl phosphoni- Al_2Cl_7 , F – tributylmethyl phosphoni- Al_2Cl_7 , G – tripropylhexyl phosphoni- Al_2Cl_7 , H – butylmethyl imidazol- Al_2Cl_7 , I – octylmethyl imidazol- Al_2Cl_7 , J – butyl pyridin- Al_2Cl_7 , và K – hexadexyl pyridin- Al_2Cl_7 .

Bảng 2: Thực hiện thí nghiệm ở nhiệt độ 25°C

Ví dụ	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Chất lỏng ion (IL)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Cation IL	TBDDP	TBDP	TBOP	TBHP	TBPP	TBMP	TPHP	BMIM	OMIM	BPy	HDPy
Chuyển hóa buten, %khối lượng	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Tỷ lệ isobutan /olefin, mol	10,3	9,5	10,6	10,4	11,1	10,3	9,6	9,1	11,2	11,2	10,4
Tỷ lệ IL/olefin, khối lượng/khối lượng	1,07	0,98	1,10	1,07	1,15	1,09	0,99	0,94	1,16	1,18	1,07
Nhiệt độ, °C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Áp suất, psig	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Sản lượng alkylat C ₅ +, khối lượng/khối lượng olefin	2,25	2,08	2,13	2,13	2,20	2,00	2,18	2,01	2,08	2,10	2,17
Độ chọn lọc sản phẩm C ₅ +, % khối lượng											
C ₅ -C ₇	15	12	11	10	8	10	14	10	14	10	20
C ₈	77	80	82	84	87	85	78	83	79	84	69
C ₉ +	8	8	7	6	5	5	8	7	7	6	11
TMP/DMH	13,7	17,3	22,6	18,0	25,4	10,6	8,2	8,4	7,7	7,5	10,8
Alkylat C ₅ +, chỉ số octan RON-C	95,7	96,5	97,5	97,2	98,4	96,1	94,4	94,9	94,3	94,6	93,6

Bảng 3: Thực hiện thí nghiệm ở nhiệt độ 38°C

Ví dụ	13	14	15	16	17	18	19	20
Chất lỏng ion (IL)	A	C	D	E	F	H	J	K
Cation IL	TBDDP	TBOP	TBHP	TBPP	TBMP	BMIM	BPy	HDPy
Chuyển hóa buten, %khối lượng	100	100	100	100	100	100	100	100
Tỷ lệ isobutan /olefin, mol	8,8	9,0	10,4	10,1	10,5	8,8	11,7	11,8
Tỷ lệ IL/olefin, khối lượng/khối lượng	0,91	0,94	1,10	0,97	1,06	0,92	1,21	1,23
Nhiệt độ, °C	38	38	38	38	38	38	38	38
Áp suất, psig	500	500	500	500	500	500	500	500
Sản lượng alkylat C ₅ +, khối lượng/khối lượng olefin	2,20	2,14	2,07	2,06	2,03	2,18	2,10	2,18
Độ chọn lọc sản phẩm C ₅ +, % khối lượng								
C ₅ -C ₇	29	16	12	15	16	16	13	24
C ₈	61	76	81	74	75	76	87	64
C ₉ +	10	8	7	11	9	8	10	12
TMP/DMH	7,6	7,4	15,3	19,4	5,5	4,9	5,4	7,2
Alkylat C ₅ +, chỉ số octan RON-C	93,2	93,8	96,6	96,2	92,3	91,6	92,5	92,1

Bảng 4: Thực hiện thí nghiệm ở nhiệt độ 50°C

Ví dụ	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Chất lỏng ion (IL)	A	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Cation IL	TBDDP	TBOP	TBHP	TBPP	TBMP	TPHP	BMIM	OMIM	BPy	HDPy
Chuyển hóa buten, %khối lượng	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Tỷ lệ isobutan /olefin, mol	8,6	11,5	10,5	15,0	9,6	8,8	9,4	9,5	10,8	10,0
Tỷ lệ IL/olefin, khối lượng/khối lượng	0,9	1,06	1,09	1,55	1,01	0,91	0,97	0,98	1,11	1,04
Nhiệt độ, °C	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Áp suất, psig	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Sản lượng alkylat C ₅ +, khối lượng/khối lượng olefin	2,22	2,09	2,08	2,09	2,22	2,23	2,11	2,13	2,03	2,14

Độ chọn lọc sản phẩm C ₅ +, % khối lượng										
C ₅ -C ₇	25	21	16	15	25	28	22	43	18	26
C ₈	63	69	76	77	65	59	68	43	73	61
C ₉ +	12	10	8	8	11	13	10	14	9	13
TMP/DMH	5,0	4,8	8,5	7,0	3,5	3,5	3,1	1,3	3,8	4,5
Alkylat C ₅ +, chỉ số octan RON-C	90,8	91,2	94,4	93,7	88,7	88,2	87,8	82,4	89,4	90,1

Dựa vào việc sàng lọc một loạt các chất lỏng ion cloaluminat trên cơ sở phosphoni này, nhóm tác giả đã phát hiện ra có khả năng cao để tạo ra sản phẩm alkylat có chỉ số octan cao khi thực hiện thí nghiệm ở nhiệt độ 50°C. Như được thể hiện trên Fig.1, có thể thiết kế chất lỏng ion với độ dài chuỗi cacbon thích hợp có tác động đến chất lượng sản phẩm. Fig.1 thể hiện chỉ số octan đã tối ưu hóa dưới dạng hàm nhiệt độ cho các chất lỏng ion cloaluminat khác nhau. Hình vẽ thể hiện các kết quả đối với TBMP-1 (tributylmetylphosphoni cloaluminat), TBPP-5 (tributylpentylphosphoni cloaluminat), TBHP-6 (tributylhexylphosphoni cloaluminat), TBOP-8 (tributyloctylphosphoni cloaluminat), TBDP-10 (tributyldexylphosphoni cloaluminat), và TBDDP-12 (tributyldodexylphosphoni cloaluminat). Độ dài tối ưu của chuỗi bên bất đối xứng (R_4 trong $PR_1R_2R_3R_4-Al_2Cl_7$, với $R_1=R_2=R_3 \neq R_4$) là trong phạm vi từ 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon. Lưu ý rằng nếu không có ít nhất một chuỗi bên bất đối xứng, chất lỏng ion có thể kết tinh và không giữ được trạng thái lỏng ở khoảng nhiệt độ quan tâm. Nếu chuỗi bất đối xứng quá dài, nó có thể bị đồng phân hóa và cracking. Fig.2 thể hiện sự giảm mạnh khi kích thước chuỗi bên đối xứng ($R_1=R_2=R_3$) bị giảm từ C₄ xuống C₃. Fig.2 là sơ đồ chỉ số octan đã tối ưu hóa dưới dạng hàm nhiệt độ cho các chất lỏng ion cloaluminat khác nhau, thể hiện TPHP (tripropylhexylphosphoni cloaluminat) và TBHP (tributylhexylphosphoni cloaluminat).

Không bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết nào, dường như các chuỗi bên butyl có khả năng kết hợp và khả năng tan tốt hơn với các thành phần nguyên liệu isobutan và buten và điều này có thể giúp duy trì tỷ lệ isobutan/olefin cục bộ cao ở vị trí hoạt động.

Fig.3 và Fig.4 so sánh hiệu quả của các chất lỏng ion phosphoni-cloaluminat tốt hơn với một số chất lỏng ion trên cơ sở nitrơ, bao gồm 1-butyl-3-metyl imidazol (BMIM) cloaluminat và *N*-butyl pyridin (BPy) cloaluminat, là các chất lỏng ion đã được sử dụng rộng rãi và được báo cáo trong các tài liệu. Fig.3 thể hiện chỉ số octan đã tối ưu hóa dưới dạng hàm nhiệt độ cho các chất lỏng ion TBHP (tributylhexylphosphoni cloaluminat), TBPP (tributylpentylphosphoni cloaluminat), BPy (butyl pyridin cloaluminat), và BMIM (butyl-metyl-imidazol cloaluminat). Fig.4 thể hiện độ chênh lệch trong độ chọn lọc sản phẩm đối với các chất lỏng ion cloaluminat trên cơ sở P so với các chất lỏng ion cloaluminat trên cơ sở N. Các chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni cho tỷ lệ TMP/DMH chắc chắn tốt hơn và chỉ số octan tốt hơn so với các chất lỏng ion trên cơ sở nitrơ. Trong khi chỉ số octan (RONC) của sản phẩm alkylat giảm xuống dưới 90 đối với các chất lỏng ion trên cơ sở nitrơ khi nhiệt độ tăng lên 50°C, thì các chất lỏng ion phosphoni vẫn có thể cho chỉ số octan là ~ 95. Điều này tạo nên lợi thế về kinh tế khi việc thiết kế bộ phận alkyl hóa trong đó không cần thiết bị làm lạnh đắt đỏ, và/hoặc bộ phận này có thể hoạt động được ở tỷ lệ isoparafin/olefin thấp hơn đối với chất lượng sản phẩm cho sẵn.

Mặc dù sáng chế đã được mô tả bằng các phương án ưu tiên được bộc lộ trong bản mô tả này, tuy nhiên cần phải hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các phương án này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình alkyl hóa isoparafin bao gồm các bước:

dẫn isoparafin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon vào thiết bị phản ứng alkyl hóa; và

dẫn olefin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon vào thiết bị phản ứng alkyl hóa, trong đó thiết bị phản ứng alkyl hóa được vận hành ở các điều kiện phản ứng và có chất xúc tác lỏng ion trên cơ sở phosphoni để thực hiện phản ứng giữa olefin và isoparafin để tạo ra sản phẩm alkylat, trong đó chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni là phosphoni haloaluminat bậc bốn, bao gồm cation hữu cơ trên cơ sở phosphoni và anion vô cơ, và có cấu trúc dạng $PR_1R_2R_3R_4$ với R_1 , R_2 và R_3 bao gồm các nhóm alkyl giống nhau, và nhóm alkyl R_4 bao gồm nhiều hơn ít nhất 1 nguyên tử cacbon so với nhóm alkyl R_1 .

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni được chọn từ nhóm bao gồm tributyl-hexylphosphoni- Al_2Ha_7 , tripropylhexylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributylpentylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributylheptylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributyl-octylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributyl-nonylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributyl-dexylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributylundexylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributyl-dodexylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributyltetradexylphosphoni- Al_2Ha_7 , và hỗn hợp của chúng, trong đó Ha bao gồm ion halogen được chọn từ nhóm bao gồm F, Cl, Br, I.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni là tri-n-butyl-hexylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributylpentylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributylheptylphosphoni- Al_2Ha_7 , tributyl-octylphosphoni- Al_2Ha_7 , trong đó Ha bao gồm ion halogen được chọn từ nhóm bao gồm Cl, Br, I.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng alkyl hóa còn bao gồm axit Brønsted được chọn từ nhóm bao gồm HCl, HBr, HI, HF và hỗn hợp của chúng, để thực hiện phản ứng giữa olefin và isoparafin để tạo ra sản phẩm alkylat.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác lỏng ion có độ nhớt động học ban đầu ít nhất là 50 cSt ở nhiệt độ 20°C, để thực hiện phản ứng giữa olefin và isoparafin để tạo

ra sản phẩm alkylat.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất lỏng ion là chất lỏng ion trên cơ sở phosphoni có độ nhớt động học ít nhất là 20 cSt ở nhiệt độ 50°C.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó các nhóm alkyl bao gồm nhóm alkyl có từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon, và trong đó điểm sôi ở áp suất khí quyển của HR₄ ít nhất là bằng 30°C cao hơn điểm sôi của HR₁.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó các nhóm R₁, R₂ và R₃ đều chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó các điều kiện phản ứng bao gồm nhiệt độ phản ứng cao hơn 10°C.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó isoparafin có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon và olefin có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon.

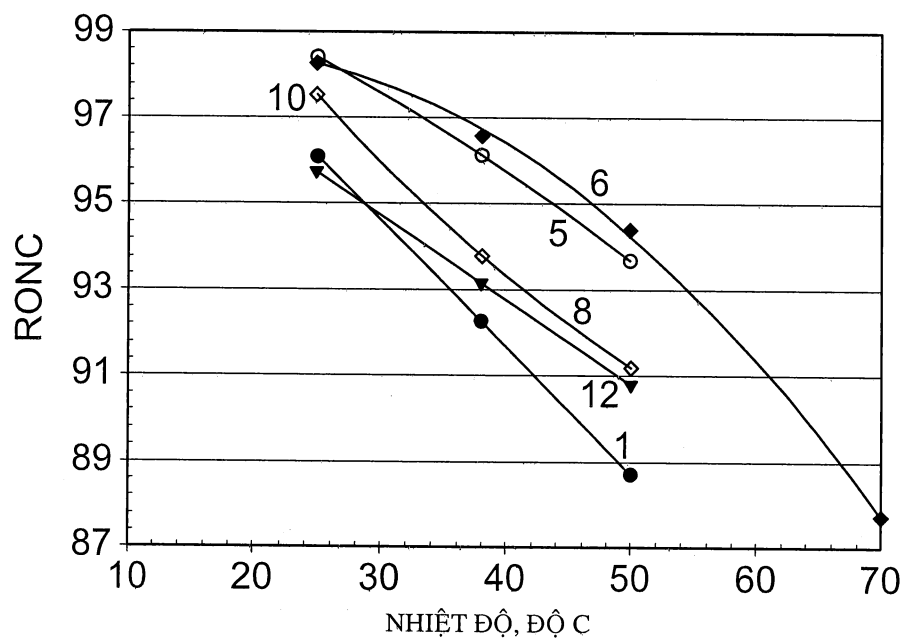


FIG. 1

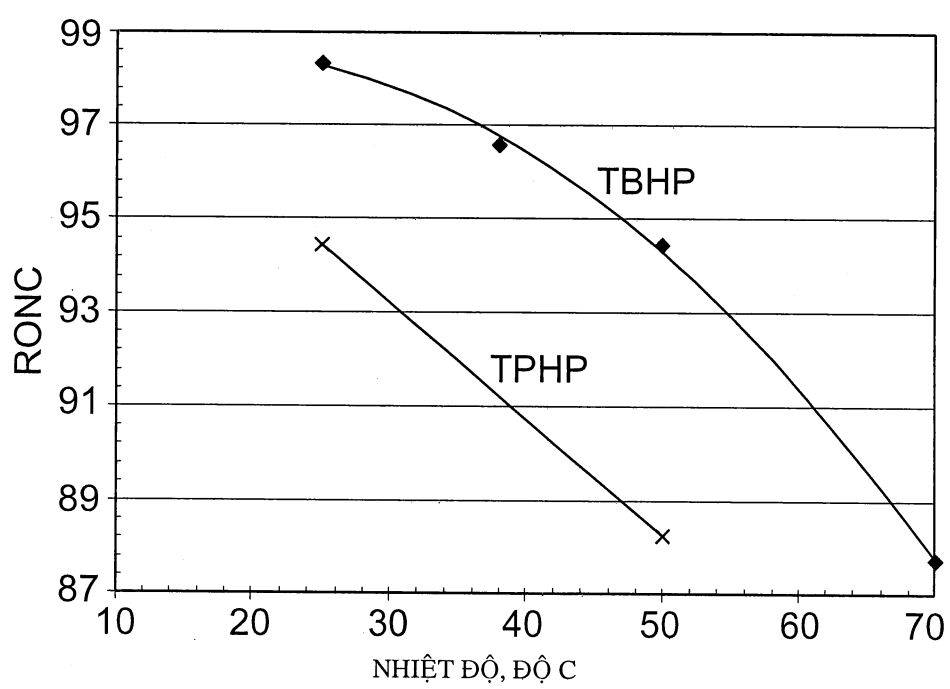


FIG. 2

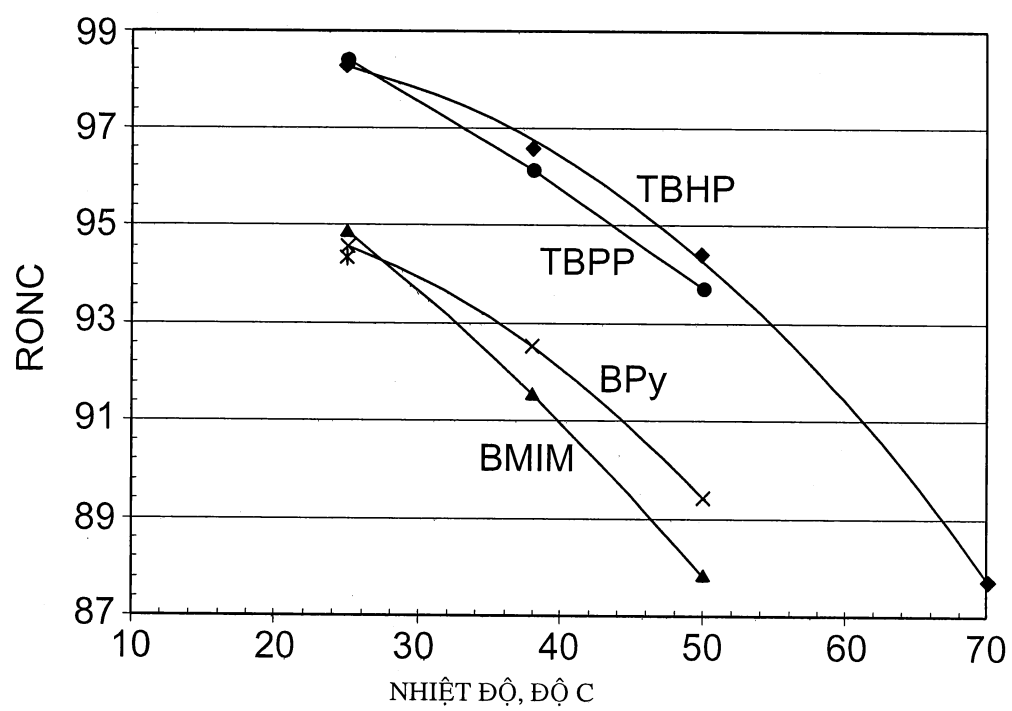


FIG. 3

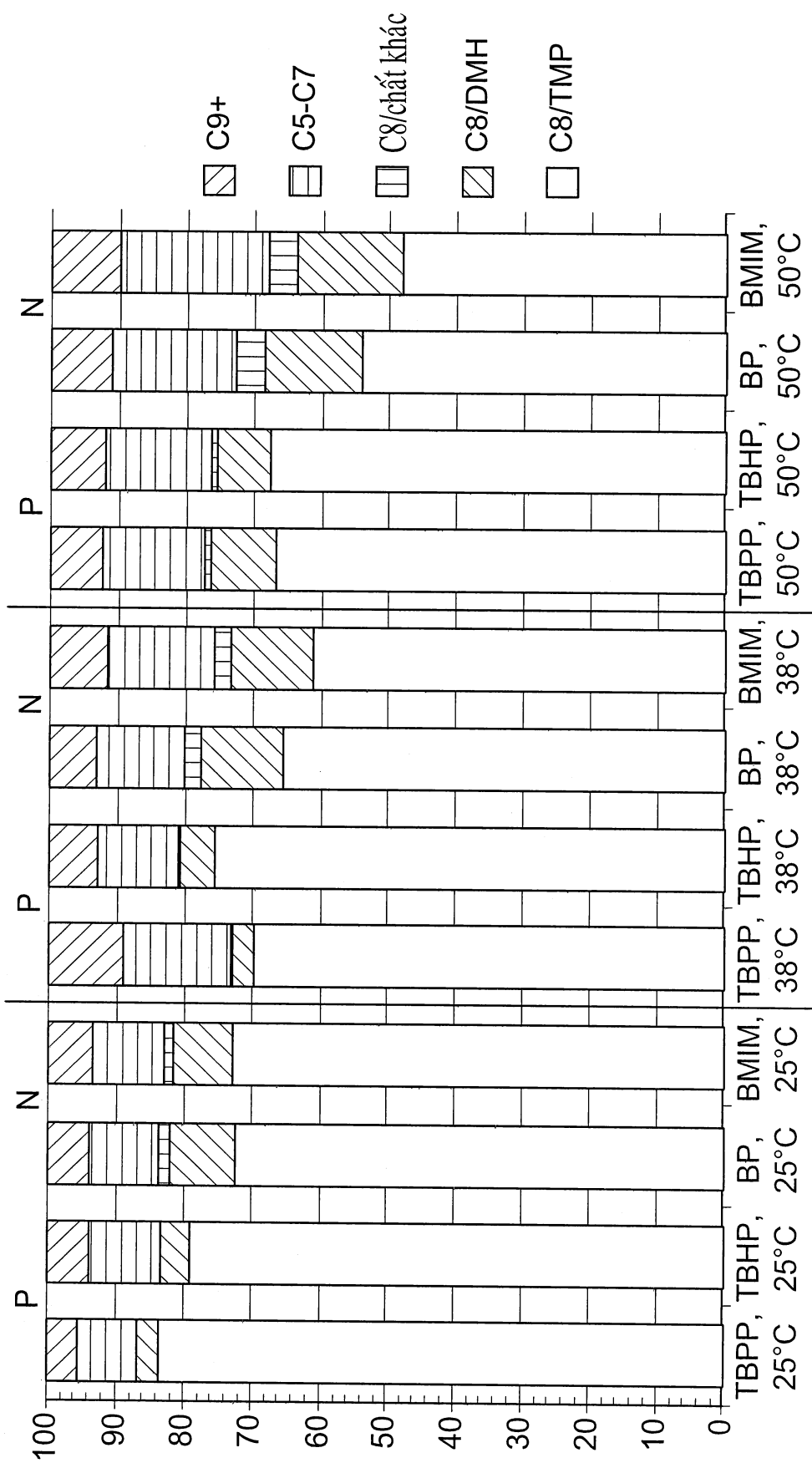


FIG. 4