



(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) 
1-0021945

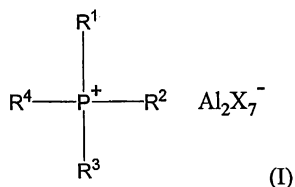
(51)⁷ C07C 2/58, B01J 27/14, C07C 9/14,
9/22

(13) B

- (21) 1-2016-00170 (22) 20.06.2013
(62) 1-2014-01329
(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) 25.10.2019 379 (43) 25.05.2016 338
(73) UOP LLC (US)
25 East Algonquin Road, P. O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States of America
(72) MARTINS, Susie C (US), NAFIS, Douglas A (US), BHATTACHARYYA, Alakananda (US)
(74) Công ty TNHH Tư vấn Phạm Anh Nguyên (ANPHAMCO CO.,LTD.)

(54) HỢP CHẤT PHOSPHONI HALOALUMINAT BẬC BỐN VÀ CHẤT XÚC TÁC ION DẠNG LỎNG CHỨA HỢP CHẤT NÀY DÙNG ĐỂ THỰC HIỆN PHẢN ỨNG GIỮA OLEFIN VÀ ISOPARAFIN ĐỂ TẠO RA ALKYLAT

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất phosphoni aluminat có công thức chung (I):

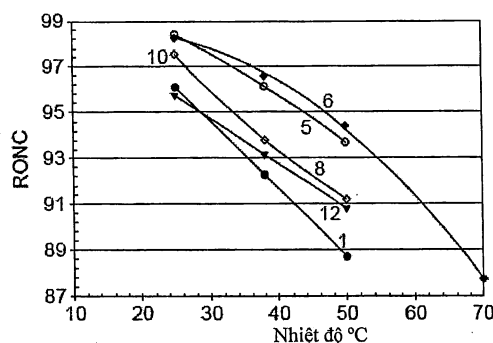


trong đó:

R^1 đến R^3 là nhóm alkyl giống nhau;

R^4 khác với R^1 đến R^3 và được chọn từ nhóm C_4 - C_{12} alkyl; và X là halogen.

Sáng chế còn đề cập đến chất xúc tác ion dạng lỏng chứa hợp chất này được sử dụng để thực hiện phản ứng giữa olefin và isoparafin để tạo ra alkylat.



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 chất lỏng ion dùng để alkyl hóa olefin-parafin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quá trình alkyl hóa các parafin cùng với các 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. Các chất lỏng ion là các chất xúc tác có thể được sử dụng rộng rãi trong các phản ứng xúc tác, bao gồm alkyl hóa các parafin cùng với các olefin. Các chất lỏng ion là các hỗn hợp chủ yếu của các muối có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn điểm nóng chảy cụ thể của các thành phần.

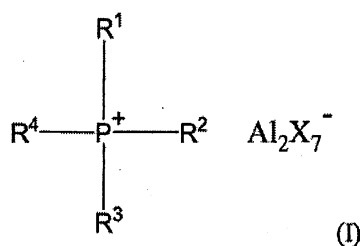
Các chất lỏng ion hơn là các muối cơ bản ở trạng thái lỏng, và được mô tả trong các patent Mỹ số US 4,764,440; US 5,104,840; và US 5,824,832. Các đặc tính thay đổi đối với các chất lỏng ion này. Phụ thuộc vào cation hữu cơ của chất lỏng ion và anion, chất lỏng ion có thể có các đặc tính khác nhau. Các trạng thái thay đổi đáng kể đối với các khoảng nhiệt độ khác nhau, và tốt hơn là tìm ra các chất lỏng ion mà không cần phải sử dụng các điều kiện khắc nghiệt hơn như làm lạnh sâu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chất quy trình alkyl hóa các parafin.

Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất quy trình alkyl hóa các parafin cùng với các olefin. Các parafin bao gồm dòng các parafin và các iso parafin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, với dòng được ưu tiên bao gồm các iso parafin có từ 4 đến 8 nguyên tử cacbon. Dòng olefin bao gồm các olefin có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon với dòng được ưu tiên bao gồm các olefin có từ 3 đến 8 nguyên tử cacbon. Quy trình này bao gồm bước dẫn các parafin và các 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 chất lỏng ion là phosphoni haloaluminat bậc bốn. Chất lỏng ion này có cấu trúc $PR_1R_2R_3R_4-Al_2X_7$:



trong đó:

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 nhiều hơn ít nhất 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 dựa trên việc có điểm sôi ở áp suất khí quyển cao hơn ít nhất là 30°C so với điểm sôi của HR_1 .

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

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

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

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

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

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất lỏng ion khác nhau được mô tả 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 ở đây, 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, tuy nhiên đối với các phản ứng alkyl hóa, chúng cần được thực hiện các phản ứng ở các nhiệt độ thấp, thường là nằm trong khoảng từ -10°C đến 0°C , để tối ưu hóa lượng sản phẩm alkylat. Điều này cần phải làm lạnh thiết bị phản ứng và nguyên liệu cấp vào thiết bị phản ứng, và cần thêm chi phí đáng kể về trang thiết bị và năng lượng bổ sung để sử dụng các chất lỏng ion trong quy trình alkyl hóa. Các tiền chất xúc tác chất lỏng ion phổ biến nhất đối với ứng dụng alkyl hóa bao gồm các cation gốc imidazoli, hoặc pyridini 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 được 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 tạo ra ưu điểm. 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.

Đã phát hiện ra rằng các phản ứng alkyl hóa sử dụng một số chất lỏng ion gốc 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. Điều này cung cấp hoạt động có thể tiết kiệm đáng kể chi phí nhờ việc loại bỏ thiết bị làm lạnh sâu ra khỏi quy trình. Sáng chế đề xuất quy trình alkyl hóa các parafin sử dụng chất lỏng ion gốc phosphoni. Quy trình theo sáng chế có thể 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 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 trong sự có mặt của chất xúc tác chất lỏng ion và ở các điều kiện phản ứng để tạo ra sản phẩm alkylat. Chất xúc tác chất lỏng ion là chất lỏng ion haloaluminat gốc 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 gốc phosphoni được chọn từ nhóm bao gồm trihexyl-tetradexyl phosphoni- Al_2X_7 , tributyl-hexylphosphoni- Al_2X_7 , tripropylhexylphosphoni- Al_2X_7 , tributylmethylphosphoni- Al_2X_7 , tributylpentylphosphoni- Al_2X_7 , tributylheptylphosphoni- Al_2X_7 , tributylloctylphosphoni- Al_2X_7 , tributylnonylphosphoni- Al_2X_7 , tributylđexylphosphoni- Al_2X_7 , tributylundexylphosphoni- Al_2X_7 , tributylđodexylphosphoni- Al_2X_7 , tributyltetradexylphosphoni- 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 tributylloctylphosphoni- 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 gốc 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 chỉnh độ axit đủ mạnh với sự cân bằng thông qua 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 nâng cao độ hoạt động của chất xúc tác bằng cách tăng độ axit tổng thể của chất xúc tác gốc 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 ưu tiên có chất lỏng ion duy trì được trạng thái lỏng của nó trong suốt 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 quá trình alkyl hóa các olefin-các iso parafin, 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 liên tục hoặc hệ liên tục sử dụng một giai đoạn phản ứng như thường được sử dụng đối với quá trình alkyl hóa hợp chất béo. Isoparafin và olefin có thể được cấp riêng biệt hoặc dưới dạng hỗn hợp. Tỷ lệ mol giữa isoparafin và olefin nằm trong khoảng từ 1 đến 100, ví dụ, thuận lợi là nằm trong khoảng từ 2 đến 50, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2 đến 20.

Trong hệ bán liên tục, isoparafin được cấp trước, sau đó mới cấp olefin hoặc hỗn hợp isoparafin và olefin. Chất xúc tác dự kiến dùng trong thiết bị phản ứng đối với lượng các olefin, với tỷ lệ trọng lượng chất xúc tác so với olefin nằm trong khoảng 0,1 và 10, và tốt hơn là giữa 0,2 và 5, và tốt hơn nữa là giữa 0,5 và 2. Cần khuấy mạnh để đảm bảo tiếp xúc tốt giữa các chất phản ứng và chất xúc tác. 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 duy trì 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 cách sử dụng 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 nhờ chưng cất và isoparafin ban đầu chưa chuyển hóa được thu hồi vào 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 so với 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 của sáng chế 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 theo sáng chế 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 C_8 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 mong muốn.

Theo phương án khác, quy trình theo 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 chất 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 chất lỏng ion bao gồm chất lỏng ion gốc phosphoni là phosphoni haloaluminat bậc bốn. Chất lỏng ion có cấu trúc dạng $PR_1R_2R_3R_4-Al_2X_7$ trên đây, với P là phần phosphoni của chất lỏng ion, R_1 , R_2 , R_3 , và R_4 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 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 HR_4 có điểm sôi cao hơn ít nhất là $30^\circ C$ so với điểm sôi của HR_1 , 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, với cấu trúc được ưu tiên của 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, với cấu trúc được ưu tiên của 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 dẫn isoparafin và olefin vào thiết bị phản ứng alkyl hóa, với thiết bị phản ứng alkyl hóa bao gồm chất xúc tác chất 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 chất lỏng ion bao gồm chất lỏng ion gốc phosphoni mà đó 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 tributylđodecyl phosphoni cloaluminat

Tributylđodecyl phosphoni cloaluminat là chất lỏng ion ở nhiệt độ trong phòng được điều chế bằng cách trộn tributylđodecyl phosphoni clorua khan cùng với việc 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 chất lỏng ion tributylđodecylphosphoni- Al_2Cl_7

Quá trình alkyl hóa isobutan với 2-buten được thực hiện trong nồi chung cao áp khuấy liên tục dung tích 300 xentimet khối (cc). 8 gam chất lỏng ion tributylđodecylphosphoni (TBDDP)- Al_2Cl_7 và 80 gam isobutan được nạp vào nồi chung cao áp trong hộp găng tay để tránh bị nhiễm hơi ẩm. Nồi chung cao áp sau đó được tăng áp lên áp suất 500 psig bằng cách sử dụng nitơ. Bắt đầu khuấy ở tốc độ 1900 vòng/phút. 8 gam nguyên liệu olefin (nguyên liệu 2- buten có chứa 10% vết n-pentan được bổ sung) sau đó được nạp vào nồi chung 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 các pha chất lỏng ion và hydrocacbon được để lắng trong thời gian 30 giây (trên thực tế gần như phân tách ngay). Pha hydrocacbon sau đó được phân tích nhờ sắc ký khí (Gas Chromatography - GC). Trong ví dụ này, nhiệt độ nồi chung cao áp được duy trì ở 25°C.

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

Độ chuyển hóa olefin, % trọng lượng	100,0
Sản lượng C_5^+ , trọng lượng alkylat/trọng lượng olefin	2,25
Alkylat C_5^+ , chỉ số octan RON-C	95,7
Độ chọn lọc $\text{C}_5\text{-C}_7$, % trọng lượng	15
Độ chọn lọc C_8 , % trọng lượng	77
Độ chọn lọc C_9^+ , % trọng 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 chất 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 imidazoli hoặc pyridini được sử dụng trong các ví dụ để thể hiện độ chênh lệch hiệu suất giữa các chất lỏng ion gốc P và gốc N. Các

chất lỏng ion là: A – tributylđodecyl phosphoni- Al_2Cl_7 , B – tributylđecyl phosphoni- Al_2Cl_7 , C – tributyl-octyl 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 imidazoli- Al_2Cl_7 , I – octylmethyl imidazoli- Al_2Cl_7 , J – butyl pyridini- Al_2Cl_7 , và K – hexadecyl pyridini- 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	TBD D P	TBD P	TBO P	TBH P	TBPP	TBM P	TPH P	BMI M	OMI M	BPy	HDPy
Chuyển hóa buten, % trọng 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, trọng lượng/trọng 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^+ , trọng lượng/trọng 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^+ , % trọng lượng											
$\text{C}_5\text{-C}_7$	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	TBDD P	TBO P	TBH P	TBP P	TBM P	BMI M	BPy	HDP y
Chuyển hóa buten, %trọng 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, trọng lượng/trọng 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	2,20	2,14	2,07	2,06	2,03	2,18	2,10	2,18
C ₅ +, trọng lượng/trọng lượng olefin								
Độ chọn lọc sản phẩm C ₅ +, % trọng 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	TBDD P	TBO P	TBH P	TBP P	TBM P	TPH P	BMI M	OMI M	BPy	HDP y

Chuyển hóa buten, %trọng 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, trọng lượng/trọng 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 +, trọng lượng/trọng 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 +, % trọng 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 gốc 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 như một hàm nhiệt độ đối với các chất lỏng ion cloaluminat khác nhau. Hình vẽ thể hiện các kết quả đối với TBMP-1 (tributylmethylphosphoni cloaluminat), TBPP-5 (tributylpentylphosphoni cloaluminat), TBHP-6 (tributylhexylphosphoni cloaluminat), TBOP-8

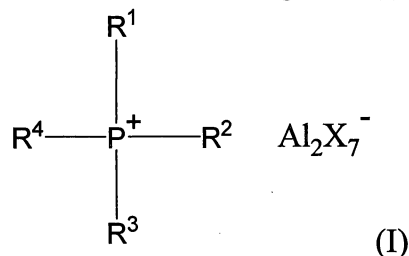
(tributyloctylphosphoni cloaluminat), TBDP-10 (tributylđexylphosphoni cloaluminat), và TBDDP-12 (tributylđođexylphosphoni cloaluminat). Độ dài tối ưu của chuỗi phía bất đối xứng (R_4 trong $PR_1R_2R_3R_4-Al_2Cl_7$, với $R_1=R_2=R_3 \neq R_4$) là trong phạm vi 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon. Lưu ý rằng nếu không có ít nhất một chuỗi phía 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 là đối tượng của sự đồng phân hóa và cracking. Fig.2 thể hiện sự giảm hiệu quả khi kích thước chuỗi phía đối xứng ($R_1=R_2=R_3$) bị giảm từ C_4 xuống C_3 . Fig.2 là sơ đồ chỉ số octan đã tối ưu hóa như một hàm nhiệt độ đối với 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 phía butyl cho khả năng kết hợp và khả năng tan tốt hơn với các thành phần nguyên liệu isobutan và buten và điều đó 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 gốc nito, bao gồm 1-butyl-3-metyl imidazoli (BMIM) cloaluminat và *N*-butyl pyridini (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 như một hàm nhiệt độ đối với các chất lỏng ion TBHP (tributylhexylphosphoni cloaluminat), TBPP (tributylpentylphosphoni cloaluminat), BPy (butyl pyridini cloaluminat), và BMIM (butyl-metyl-imidazoli cloaluminat). Fig.4 thể hiện độ chênh lệch trong độ chọn lọc sản phẩm đối với các chất lỏng ion gốc P so với các chất lỏng ion gốc N. Các chất lỏng ion gốc phosphoni cho tỷ lệ TMP/DMH chắc chắn tốt hơn và chỉ số octan tốt hơn so với các chất lỏng ion gốc nito. Trong khi chỉ số octan (RONC) của sản phẩm alkylat giảm xuống dưới 90 đối với các chất lỏng ion gốc nito khi nhiệt độ tăng lên $50^\circ C$, 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 chi tiết alkyl hóa trong đó không cần thiết bị làm lạnh sâu đắt đỏ, và/hoặc chi tiết đó có thể hoạt động được ở tỷ lệ isoparafin/olefin thấp hơn đối với chất lượng sản phẩm cho sẵn.

Trong khi sáng chế đã được mô tả với các phương án ưu tiên hiện có, có thể hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các phương án được bộc lộ, mà sáng chế được dự định bao hàm các sửa đổi khác nhau và các cách sắp xếp tương đương thuộc phạm vi các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất phosphoni haloaluminat bậc bốn có công thức (I):



trong đó:

R^1 đến R^3 là nhóm alkyl giống nhau và có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon;
 R^4 , khác với R^1 đến R^3 , bao gồm ít nhất một hoặc nhiều hơn một nguyên tử cacbon so với R^1 đến R^3 và được chọn từ nhóm $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ alkyl; và
 X là halogen.

2. Hợp chất có công thức (I) theo điểm 1, trong đó mỗi nhóm trong số R^1 đến R^3 là $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkyl.

3. Hợp chất có công thức (I) theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó mỗi nhóm trong số R^1 đến R^3 chứa 4 nguyên tử cacbon.

4. Hợp chất có công thức (I) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó R^4 chứa từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon.

5. Hợp chất có công thức (I) theo điểm 4, trong đó R^4 là hexyl.

6. Hợp chất có công thức (I) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó X được chọn từ nhóm bao gồm F, Cl, Br, và I.

7. Hợp chất có công thức (I) theo điểm 6, trong đó X là Cl.

8. Hợp chất có công thức (I) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó phosphoni haloaluminat bậc bốn được chọn từ nhóm bao gồm:
 tripropylhexylphosphoni— Al_2X_7 ; tributylpentylphosphoni— Al_2X_7 ;
 tributylhexylphosphoni— Al_2X_7 ; tributylheptylphosphoni— Al_2X_7 ; tributylloctylphosphoni— Al_2X_7 ;
 tributylnonylphosphoni— Al_2X_7 ; tributylđexylphosphoni— Al_2X_7 ;
 tributylundexylphosphoni— Al_2X_7 ; và tributylđodexylphosphoni— Al_2X_7 , trong đó X được chọn từ nhóm bao gồm F, Cl, Br, và I.

9. Hợp chất có công thức (I) theo điểm 8, trong đó phosphoni haloaluminat bậc bốn là tributylhexylphosphoni— Al_2Cl_7 .

10. Hợp chất có công thức (I) theo điểm 8, trong đó phosphoni haloaluminat bậc bốn là tri-n-butyl-hexylphosphoni— Al_2Cl_7 .

11. Chất xúc tác ion dạng lỏng để thực hiện phản ứng olefin và isoparafin để tạo ra alkylat, trong đó chất xúc tác này chứa hợp chất photpho haloaluminat bậc bốn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10.

12. Chất xúc tác ion dạng lỏng theo điểm 11, trong đó chất xúc tác có độ nhớt động ban đầu ít nhất 50 cSt ở nhiệt độ 20 °C.

13. Chất xúc tác ion dạng lỏng theo điểm 11, trong đó chất xúc tác có độ nhớt động ban đầu ít nhất 20 cSt ở nhiệt độ 50 °C.

14. Chất xúc tác ion dạng lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 13, trong đó nhiệt độ sôi ở áp suất khí quyển của HR^4 của hợp chất phosphoni haloaluminat là cao hơn ít nhất 30 °C so với nhiệt độ sôi tại áp suất khí quyển của HR^1 .

15. Chất xúc tác ion dạng lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 14, trong đó chất xúc tác này còn chứa chất đồng xúc tác, trong đó chất đồng xúc tác là axit Brønsted được chọn từ nhóm gồm HCl, HBr, HI và hỗn hợp của chúng.

16. Chất xúc tác ion dạng lỏng theo điểm 15, trong đó chất đồng xúc tác axit Brønsted là HCl.

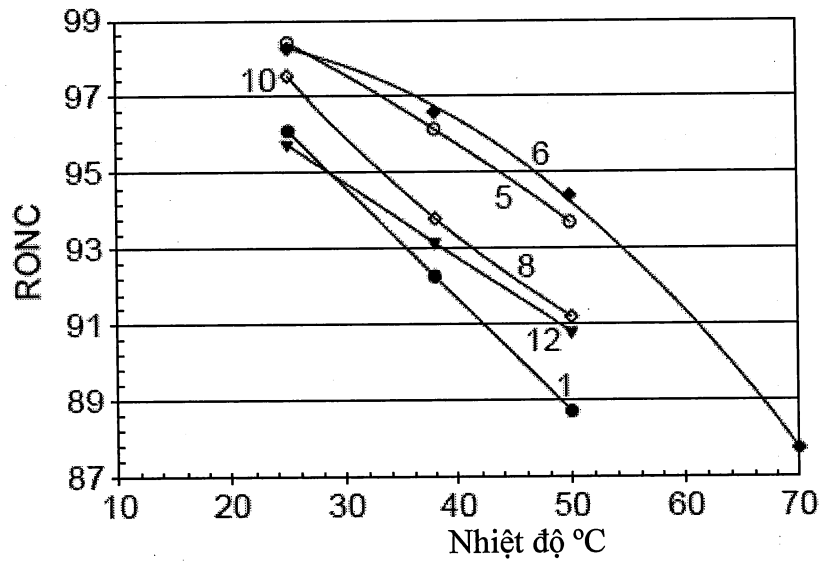
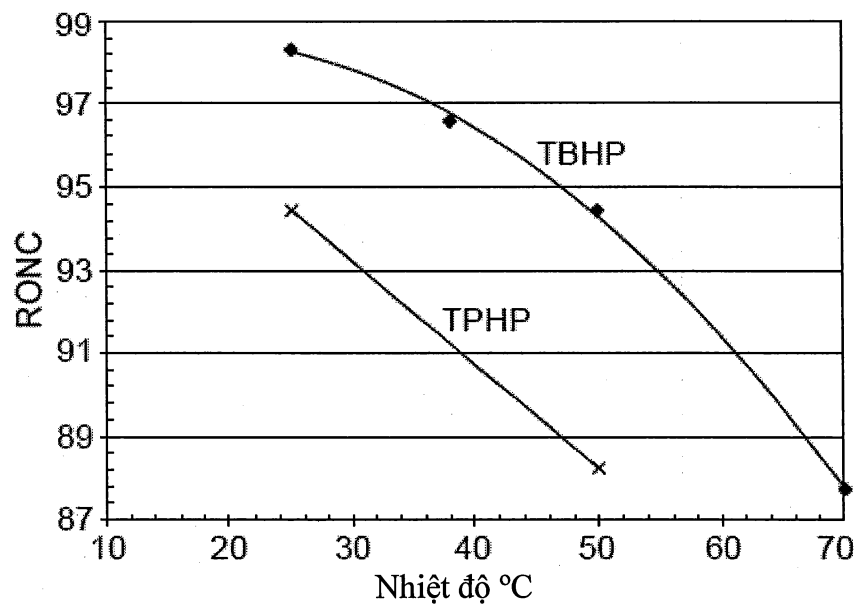
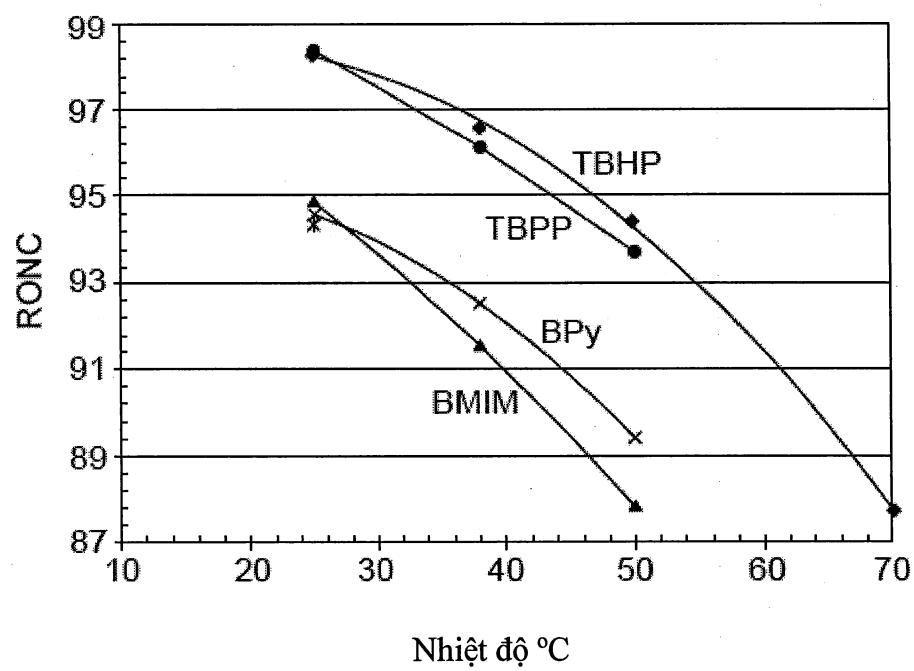


Fig. 1

**Fig. 2**

**Fig. 3**

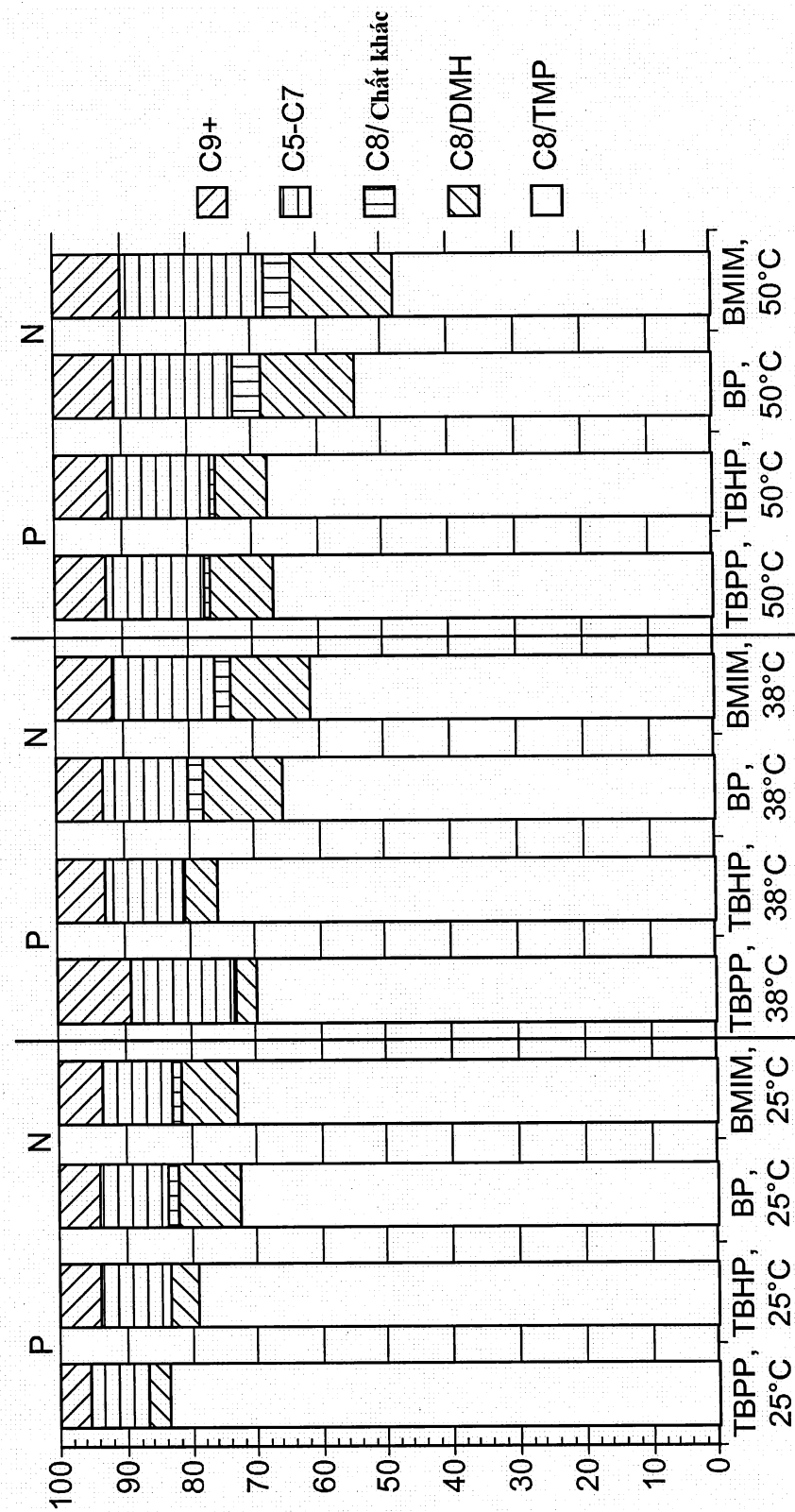


Fig. 4