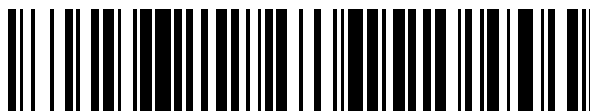


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 380**

51 Int. Cl.:

C07F 9/54 (2006.01)

B01J 27/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2013** **PCT/US2013/046702**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014** **WO14004232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2013** **E 13810808 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 2864277**

54 Título: **Proceso de alquiler usando líquidos iónicos a base de fosfonio**

30 Prioridad:

26.06.2012 US 201261664385 P

26.06.2012 US 201261664405 P

26.06.2012 US 201261664430 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2020

73 Titular/es:

UOP LLC (100.0%)

25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US

72 Inventor/es:

MARTINS, SUSIE C.;
NAFIS, DOUGLAS A. y
BHATTACHARYYA, ALAKANANDA

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 742 380 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de alquilación usando líquidos iónicos a base de fosfonio

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a procesos para la alquilación de parafinas. En particular, el uso de líquidos iónicos para la alquilación de olefina-parafina.

10 Antecedentes de la invención

La alquilación de parafinas con olefinas para la producción de alquilato para gasolinas puede usar una diversidad de catalizadores. La elección del catalizador depende del producto final que desee un productor. Los líquidos iónicos son catalizadores que pueden usarse en una diversidad de reacciones catalíticas, incluyendo la alquilación de parafinas con olefinas. Los líquidos iónicos son principalmente mezclas de sales que se funden por debajo de la temperatura ambiente y formarán composiciones líquidas a una temperatura por debajo de los puntos de fusión individuales de los constituyentes.

Los líquidos iónicos son esencialmente sales en estado líquido y se describen en los documentos US 4.764.440; US 5.104.840; y US 5.824.832. Las propiedades varían ampliamente para diferentes líquidos iónicos y el uso de líquidos iónicos depende de las propiedades de un líquido iónico dado. Dependiendo del catión orgánico del líquido iónico y el anión, el líquido iónico puede tener propiedades muy diferentes. El comportamiento varía considerablemente para diferentes intervalos de temperatura y se prefiere encontrar líquidos iónicos que no requieran operación en condiciones más extremas tales como la refrigeración.

El documento US 2010/025298 divulga un proceso para producir combustible para aviones.

Sumario de la invención

La presente invención comprende un proceso para la alquilación de una parafina con olefinas. Las parafinas comprenden una corriente de parafinas e isoparafinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, con una corriente preferida que comprende isoparafinas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. La corriente de olefina comprende olefinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono con una corriente preferida que comprende olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono. El proceso incluye hacer pasar las parafinas y olefinas a un reactor de alquilación operado en condiciones de reacción para generar un alquilato.

El reactor de alquilación incluye un catalizador líquido iónico que es un haloaluminato de fosfonio cuaternario. El líquido iónico comprende la estructura de $PR_1R_2R_3R_4-Al_2X_7$ siendo P el grupo fosfonio y siendo R1, R2, R3 y R4 grupos alquilo unidos al grupo fosfonio. Los grupos alquilo R1, R2 y R3 son el mismo grupo alquilo y R4 es un grupo alquilo que tiene un mayor número de átomos de carbono. El grupo alquilo que comprende R1, R2 y R3 tiene de 1 a 8 átomos de carbono y el grupo alquilo que comprende R4 tiene de 4 a 12 átomos de carbono. La parte aniónica del líquido iónico comprende Al_2X_7 , donde X representa un haluro del grupo F, Cl, Br o I.

En una realización, los grupos alquilo para la presente invención incluyen un grupo alquilo R4 que tiene al menos 1 átomo de carbono más que el grupo R1, siendo el grupo alquilo R2 y R3 iguales que el grupo R1.

En otra realización, los grupos R1 y R4 se eligen de manera que cuando los grupos R1 y R4 son parafinas, o HR1 y HR4, entonces HR4 se selecciona en función de que tenga un punto de ebullición a presión atmosférica al menos 30 °C superior al punto de ebullición de HR1.

Otros objetos, ventajas y aplicaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción detallada y los dibujos siguientes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra el efecto de la longitud de la cadena lateral asimétrica sobre el rendimiento de alquilación de líquidos iónicos de cloroaluminato de fosfonio;

la Figura 2 muestra el efecto de la longitud de la cadena lateral simétrica sobre el rendimiento de alquilación de líquidos iónicos de cloroaluminato de fosfonio;

la Figura 3 muestra una comparación del rendimiento de alquilación de líquidos iónicos a base de fosfonio y a base de nitrógeno; y

la Figura 4 muestra el efecto de la temperatura sobre la selectividad del producto para líquidos iónicos de cloroaluminato a base de P frente a base de N.

Descripción detallada de la invención

Los líquidos iónicos se han presentado en la bibliografía y en patentes. Los líquidos iónicos pueden usarse para una diversidad de reacciones catalíticas y es de particular interés el uso de líquidos iónicos en reacciones de alquilación.

- 5 Los líquidos iónicos, como se usan en lo sucesivo en el presente documento, se refieren al complejo de mezclas donde el líquido iónico comprende un catión orgánico y un compuesto aniónico donde el compuesto aniónico es por lo general un anión inorgánico. Aunque estos catalizadores pueden ser muy activos, con las reacciones de alquilación se requiere ejecutar las reacciones a bajas temperaturas, normalmente entre -10°C y 0°C , para maximizar la calidad del alquilato. Esto requiere enfriar el reactor y las alimentaciones del reactor y añade un coste
- 10 sustancial en forma de equipo adicional y energía para usar líquidos iónicos en el proceso de alquilación. Los precursores de catalizador líquido iónico más comunes para la aplicación de alquilación incluyen cationes imidazolio o a base de piridinio acoplados con el anión cloroaluminato (Al_2Cl_7^-).

- 15 El componente aniónico del líquido iónico generalmente comprende un haloaluminato de forma $\text{Al}_n\text{X}_{3n+1}$, donde n es de 1 a 5. El halógeno más común, Ha, es cloro o Cl. La mezcla de líquidos iónicos puede comprender una mezcla de haloaluminatos donde n es 1 o 2, e incluye una pequeña cantidad de haloaluminatos con n igual a 3 o más. Cuando entra agua en la reacción, si se introdujo con una alimentación o de otra manera, puede haber un desplazamiento, donde el haloaluminato forma un complejo de hidróxido, o en lugar de $\text{Al}_n\text{X}_{3n+1}$, se forma $\text{Al}_n\text{X}_m(\text{OH})_x$ donde $m+x = 3n+1$. Una ventaja de los líquidos iónicos (LI) para su uso como catalizador es la tolerancia a cierta humedad. Si bien
- 20 la humedad no es deseable, los catalizadores tolerantes a la humedad proporcionan una ventaja. Por el contrario, los catalizadores sólidos utilizados en la alquilación generalmente se desactivan rápidamente mediante la presencia de agua. Los líquidos iónicos también presentan algunas ventajas sobre otros catalizadores de alquilación líquidos, tales como que son menos corrosivos que los catalizadores como HF y que no son volátiles.

- 25 Se ha descubierto que las reacciones de alquilación que usan algunos líquidos iónicos a base de fosfonio proporcionan productos de alto octanaje cuando se realizan a temperaturas superiores o cercanas a la temperatura ambiente. Esto proporciona una operación que puede ahorrar sustancialmente en costes retirando el equipo de refrigeración del proceso. La presente invención proporciona un proceso para la alquilación de parafinas usando un líquido iónico a base de fosfonio. El proceso de la presente invención puede ejecutarse a temperatura ambiente o
- 30 superior en un reactor de alquilación para generar una corriente de producto de alquilato con alto octanaje. El proceso incluye hacer pasar una parafina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono a un reactor de alquilación y, en particular, una isoparafina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono al reactor de alquilación. Una olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono se hace pasar al reactor de alquilación. La olefina y la isoparafina se hacen reaccionar en presencia de un catalizador líquido iónico y en condiciones de reacción para generar un alquilato. El catalizador
- 35 líquido iónico es un líquido iónico de haloaluminato a base de fosfonio acoplado con un cocatalizador de ácido de Brønsted seleccionado entre el grupo que consiste en HCl, HBr, HI y mezclas de los mismos.

- Los líquidos iónicos que se descubrió que funcionan incluyen líquidos iónicos a base de fosfonio seleccionados entre el grupo que consiste en trihexil-tetradecil fosfonio- Al_2X_7 , tributilhexilfosfonio- Al_2X_7 , tripropilhexilfosfonio- Al_2X_7 , tributilpentilfosfonio- Al_2X_7 , tributilheptilfosfonio- Al_2X_7 , tributiloctilfosfonio- Al_2X_7 , tributilnonilfosfonio- Al_2X_7 , tributildecilfosfonio- Al_2X_7 , tributilundecilfosfonio- Al_2X_7 , tributildodecilfosfonio- Al_2X_7 , tributiltetradecilfosfonio- Al_2X_7 y
- 40 mezclas de los mismos. X comprende un ion de halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos. Un líquido iónico preferido es tri-n-butil-hexilfosfonio- Al_2Ha_7 , donde el halógeno preferido, X, se selecciona entre Cl, Br, I y mezclas de los mismos. Otro líquido iónico preferido es tributilpentilfosfonio- Al_2X_7 , donde X comprende un ion de halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br, I y mezclas de los mismos. Otro líquido iónico preferido es tributiloctilfosfonio Al_2X_7 , donde X comprende un ion de halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br, I y mezclas de los mismos. En particular, el halógeno más común utilizado, X, es Cl.

- 50 Los ejemplos específicos de líquidos iónicos en la presente invención usan líquidos iónicos a base de fosfonio mezclados con cloruro de aluminio. Es necesario controlar la acidez para proporcionar condiciones de alquilación adecuadas. El líquido iónico generalmente se prepara a una fuerza ácida completa con equilibrio a través de la presencia de un cocatalizador, tal como un ácido de Brønsted. Puede emplearse HCl o cualquier ácido de Brønsted como cocatalizador para potenciar la actividad del catalizador estimulando la acidez global del catalizador a base de
- 55 líquido iónico.

- Las condiciones de reacción incluyen una temperatura superior a 0°C con una temperatura preferida superior a 20°C . Los líquidos iónicos también pueden solidificarse a temperaturas moderadamente altas y, por tanto, se prefiere tener un líquido iónico que mantenga su estado líquido a través de un intervalo de temperatura razonable.
- 60 Una condición de operación de reacción preferida incluye una temperatura superior o igual a 20°C e inferior o igual a 70°C . Un intervalo operativo más preferido incluye una temperatura superior o igual a 20°C e inferior o igual a 50°C .

- Debido a la baja solubilidad de los hidrocarburos en líquidos iónicos, la alquilación de olefinas-isoparafinas, tal como
- 65 la mayoría de las reacciones en líquidos iónicos es generalmente bifásica y tiene lugar en la superficie de contacto en la fase líquida. La reacción de alquilación catalítica se realiza generalmente en una fase de hidrocarburo líquido,

en un sistema discontinuo, un sistema semidiscontinuo o un sistema continuo, usando una etapa de reacción como es habitual para la alquilación alifática. La isoparafina y la olefina pueden introducirse por separado o como una mezcla. La relación molar entre la isoparafina y la olefina está en el intervalo de 1 a 100, por ejemplo, ventajosamente en el intervalo de 2 a 50, preferentemente en el intervalo de 2 a 20.

5 En un sistema semidiscontinuo, la isoparafina se introduce en primer lugar y después la olefina, o una mezcla de isoparafina y olefina. El catalizador se mide en el reactor con respecto a la cantidad de olefinas, con una relación de peso de catalizador con respecto a olefina entre 0,1 y 10, y preferentemente entre 0,2 y 5, y más preferentemente entre 0,5 y 2. Es deseable una agitación vigorosa para garantizar un buen contacto entre los reactivos y el catalizador. La temperatura de reacción puede estar en el intervalo de 0 °C a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 20 °C a 70 °C. La presión puede estar en el intervalo de presión atmosférica a 8000 kPa, preferentemente suficiente para mantener los reactivos en la fase líquida. El tiempo de residencia de los reactivos en el recipiente está en el intervalo de unos pocos segundos a horas, preferentemente de 0,5 min a 60 min. El calor generado por la reacción puede eliminarse usando cualquiera de los medios conocidos por el experto en la materia. En la salida del reactor, la fase de hidrocarburo se separa de la fase de líquido iónico mediante sedimentación por gravedad basada en diferencias de densidad o mediante otras técnicas de separación conocidas por los expertos en la materia. Después, los hidrocarburos se separan por destilación y la isoparafina de partida que no se ha convertido se recicla al reactor.

20 Las condiciones de alquilación típicas pueden incluir un volumen de catalizador en el reactor del 1 % en volumen al 50 % en volumen, una temperatura de 0 °C a 100 °C, una presión de 300 kPa a 2500 kPa, una relación molar de isobutano con respecto a olefina de 2 a 20 y un tiempo de residencia de 5 min a 1 hora.

25 La parafina utilizada en el proceso de alquilación comprende preferentemente una isoparafina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono y más preferentemente que tiene de 4 a 5 átomos de carbono. La olefina utilizada en el proceso de alquilación tiene preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono y más preferentemente de 3 a 5 átomos de carbono. Uno de los objetivos es mejorar los hidrocarburos C4 de valor bajo a alquilatos de mayor valor. Hasta ese punto, una realización específica es la alquilación de butanos con butenos para generar compuestos C8. Los productos preferidos incluyen trimetilpentano (TMP) y aunque se producen otros isómeros C8, un isómero competidor es dimetilhexano (DMH). La calidad de la corriente del producto puede medirse en la relación de TMP con respecto a DMH, con una relación alta deseada.

35 En otra realización, la invención comprende hacer pasar una isoparafina y una olefina a un reactor de alquilación, donde el reactor de alquilación incluye un catalizador líquido iónico para hacer reaccionar la olefina con la isoparafina para generar un alquilato. La isoparafina puede incluir parafinas y tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y la olefina tiene de 2 a 10 átomos de carbono. El catalizador líquido iónico comprende un líquido iónico a base de fosonio que es un haloaluminato de fosonio cuaternario. El líquido iónico tiene una estructura de forma $PR_1R_2R_3R_4-Al_2X_7$, donde P se refiere a la parte de fosonio del líquido iónico, R1, R2, R3 y R4 son grupos alquilo que tienen entre 4 y 12 átomos de carbono, y X es un halógeno del grupo F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos.

40 La estructura incluye adicionalmente que los grupos alquilo R1, R2 y R3 son el mismo grupo alquilo y el R4 comprende un grupo alquilo diferente, donde el grupo R4 es más grande que el grupo R1, y que HR4 tiene un punto de ebullición al menos 30 °C superior al punto de ebullición de HR1, a presión atmosférica.

45 En una realización, R1, R2 y R3 comprenden un grupo alquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, con una estructura preferida de R1, R2 y R3 que tiene 4 átomos de carbono. En esta realización, el grupo R4 comprende un grupo alquilo que tiene entre 5 y 8 átomos de carbono, con una estructura preferida de R4 que tiene 6 átomos de carbono. En esta realización, el complejo de haluro de fosonio cuaternario preferido es tributilhexilfosfonio- Al_2Cl_7 .

50 En otra realización, la invención comprende hacer pasar una isoparafina y una olefina a un reactor de alquilación, donde el reactor de alquilación incluye un catalizador líquido iónico para hacer reaccionar la olefina con la isoparafina para generar un alquilato. La isoparafina puede incluir parafinas y tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y la olefina tiene de 2 a 10 átomos de carbono. El catalizador líquido iónico comprende un líquido iónico a base de fosonio que es un haloaluminato de fosonio cuaternario. El líquido iónico tiene una estructura de forma $PR_1R_2R_3R_4-Al_2X_7$, donde P se refiere a la parte de fosonio del líquido iónico, y R1, R2, R3 y R4 son grupos alquilo que tienen entre 4 y 12 átomos de carbono. La estructura incluye adicionalmente que los grupos alquilo R1, R2 y R3 son el mismo grupo alquilo, y el R4 comprende un grupo alquilo diferente, donde el grupo R4 es más grande que el grupo R1, y que R4 tiene al menos 1 átomo de carbono más que el grupo R1.

60 Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación de líquido iónico de cloroaluminato de tributildodecil fosfonio

65 El cloroaluminato de tributildodecil fosfonio es un líquido iónico a temperatura ambiente preparado mezclando cloruro de tributildodecil fosfonio anhidro con adición lenta de 2 moles de cloruro de aluminio anhidro en una atmósfera inerte. Después de varias horas de mezcla, se obtiene un líquido de color amarillo pálido. El LI ácido

resultante se usó como catalizador para la alquilación de isobutano con 2-butenos.

Ejemplo 2. Alquilación de isobutano con 2-buteno usando catalizador de líquido iónico de tributildodecilsfosfonio- Al_2Cl_7

5 La alquilación de isobutano con 2-buteno se realizó en un autoclave de 300 cc agitado de forma continua. Se cargaron 8 gramos de líquido iónico de tributildodecilsfosfonio (TBDDP)- Al_2Cl_7 y 80 gramos de isobutano en el autoclave en una caja de guantes para evitar la exposición a la humedad. El autoclave después se sometió a presión a 500 psig (3,45 MPa) usando nitrógeno. La agitación se inició a 1900 rpm. Después se cargaron 8 gramos de alimentación de olefina (alimentación de 2-buteno a la que se le añadió un indicador de n-pentano al 10 %) en el autoclave a una velocidad espacial de olefina de 0,5 g de olefina/g de LI/h hasta que se alcanzó la relación molar i/o objetivo 10:1. Se detuvo la agitación y las fases de líquido iónico y de hidrocarburo se dejaron sedimentar durante 30 segundos. (La separación real fue casi instantánea). La fase de hidrocarburo después se analizó por CG. Para este ejemplo, la temperatura del autoclave se mantuvo a 25 °C.

Tabla 1. Alquilación con catalizador de líquido iónico de TBDDP- Al_2Cl_7

Conversión de olefinas, % en peso	100,0
Rendimiento C_5+ , peso de alquilato/peso de olefina	2,25
Alquilato C_5+ RON-C	95,7
Selectividad $\text{C}_5\text{-C}_7$, % en peso	15
Selectividad C_8 , % en peso	77
Selectividad C_9+ , % en peso	8
TMP/DMH	13,7

Ejemplos 3-30.

20 Los procedimientos del Ejemplo 2 se repitieron con una serie de diferentes catalizadores de líquido iónico de cloroaluminato de fosfonio a 25 °C (Tabla 2), 38 °C (Tabla 3) y 50 °C (Tabla 4). Se incluyeron cuatro líquidos iónicos de imidazolio o piridinio para mostrar las diferencias de rendimiento entre los líquidos iónicos a base de P y a base de N. Los líquidos iónicos fueron: A - Tributil-dodecil fosfonio- Al_2Cl_7 , B - Tributildecil fosfonio- Al_2Cl_7 , C - Tributiloctil fosfonio- Al_2Cl_7 , D - Tributihexil fosfonio- Al_2Cl_7 , E - Tributilpentil fosfonio- Al_2Cl_7 , F - Tributimetil fosfonio- Al_2Cl_7 (comparativo), G - Tripropilhexil fosfonio- Al_2Cl_7 , H - Butilmetil imidazolio- Al_2Cl_7 , I - Octilmetil imidazolio- Al_2Cl_7 , J - Butil piridinio- Al_2Cl_7 y K - Hexadecil piridinio- Al_2Cl_7 .

Tabla 2. Ejecuciones experimentales a 25 °C

Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Líquido iónico	A										
Catión de LI	TBDDP	TBDP	TBOP	TBHP	TBPP	TBMP	TPHP	BMIM	OMIM	BPY	HDPY
Conversión de buteno, % en peso	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Relación isobutano/olefina, molar	10,3	9,5	10,6	10,4	11,1	10,3	9,6	9,1	11,2	11,2	10,4
Relación LI/olefina, peso/peso	1,07	0,98	1,10	1,07	1,15	1,09	0,99	0,94	1,16	1,18	1,07
Temperatura, °C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Presión, psig	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)
Rendimiento de alquilato C5+, p/p olefina	2,25	2,08	2,13	2,13	2,20	200	2,18	2,01	2,08	2,10	2,17
Selectividad del producto C5+, % en peso											
C5-C7	15	12	11	10	8	10	14	10	14	10	20
C8	77	80	82	84	87	85	78	83	79	84	69
C9+	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	82	8,4	7,7	7,5	10,8
Alquilato C5+ RON-C	95,7	96,5	97,5	97,2	98,4	96,1	94,4	94,9	94,3	94,6	93,6

Tabla 3. Ejecuciones experimentales a 38 °C

Ejemplo	13	14	15	16	17	18	19	20
Líquido iónico	A	C	D	E	F	H	J	K
Catión de LI	TBDDP	TBOP	TBHP	TBPP	TBMP	BMIM	BPy	HDPy
Conversión de buteno, % en peso	100	100	100	100	100	100	100	100
Relación isobutano/olefina, molar	8,8	9,0	10,4	10,1	10,5	8,8	11,7	11,8
Relación LI/olefina, peso/peso	0,91	0,94	1,10	0,97	1,06	0,92	1,21	1,23
Temperatura, °C	38	38	38	38	38	38	38	38
Presión, psig	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)
Rendimiento de alquilato C5+, p/p olefina	2,20	2,14	2,07	2,06	2,03	2,18	2,10	2,18
Selectividad del producto C5+, % en peso								
C5-C7	29	16	12	15	16	16	13	24
C8	61	76	81	74	75	76	87	64
C9+	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
Alquilato C5+ RON-C	93,2	93,8	96,6	96,2	92,3	91,6	92,5	92,1

Tabla 4. Ejecuciones experimentales a 50 °C

Ejemplo	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Líquido iónico	A	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Catión de LI	TBDDP	TBOF	TBHP	TBPP	TBMP	TPHP	BMIM	OMIM	BPy	HDPy
Conversión de buteno, % en peso	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Relación isobutano/olefina, molar	8,6	11,5	10,5	15,0	9,6	8,8	9,4	9,5	10,8	10,0
Relación LI/olefina, peso/peso	0,9	1,06	1,09	1,55	1,01	0,91	0,97	0,96	1,11	1,04
Temperatura, °C	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Presión, psig	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)	500 (3,45 MPa)
Rendimiento de alquilato C5+, p/p olefina	2,22	2,09	2,08	2,09	2,22	2,23	2,11	2,13	2,03	2,14
Selectividad del producto C5+, % en peso										
C5-C7	25	21	16	15	25	28	22	43	18	26
C8	63	69	76	77	65	59	68	43	73	61
C9+	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

Ejemplo	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Alquilato RON-C C5+	90,8	91,2	94,4	93,7	88,7	88,2	87,8	82,4	89,4	90,1

- Basándose en la selección de esta serie de líquidos iónicos a base de fosfonio, los inventores han descubierto un buen candidato capaz de producir alquilato de alto octanaje incluso cuando se ejecuta a 50 °C. Como se muestra en la Figura 1, poder diseñar el líquido iónico con una longitud de cadena de carbono adecuada tiene un impacto en la calidad del producto. La Figura 1 muestra el octanaje optimizado en función de la temperatura para diferentes líquidos iónicos de cloroaluminato. La figura muestra los resultados para TBMP - 1 (cloroaluminato de tributimetilfosfonio), TBPP - 5 (cloroaluminato de tributilpentilfosfonio), TBHP - 6 (cloroaluminato de tributilhexilfosfonio), TBOP - 8 (cloroaluminato de tributiloctilfosfonio), TBDP - 10 (cloroaluminato de tributildecilfosfonio) y TBDDP - 12 (cloroaluminato de tributildodecilfosfonio). La longitud óptima de la cadena lateral asimétrica (R_4 en $PR_1R_2R_3R_4-Al_2Cl_7$, donde $R_1 = R_2 = R_3 \neq R_4$) está en el intervalo de números de carbonos 5 o 6. Nótese que, si no hay al menos una cadena lateral asimétrica, el líquido iónico puede cristalizar y no permanecer líquido en el intervalo de temperatura de interés. Si la cadena asimétrica es demasiado larga, puede estar sujeta a isomerización y agrietamiento. La Figura 2 muestra la caída en el rendimiento cuando el tamaño de la cadena lateral simétrica ($R_1 = R_2 = R_3$) se reduce de C_4 a C_3 . La Figura 2 es un gráfico del octanaje optimizado en función de la temperatura para diferentes líquidos iónicos de cloroaluminato, que muestra TPHP (cloroaluminato de tripropilhexilfosfonio) y TBHP (cloroaluminato de tributilhexilfosfonio). Sin quedar ligados a teoría alguna, parece que las cadenas laterales de butilo proporcionan una mejor asociación y solubilidad con los componentes de alimentación de isobutano y buteno y que esto puede ayudar a mantener una alta relación i/o local en el sitio activo.
- Las Figuras 3 y 4 comparan el rendimiento de los mejores líquidos iónicos de cloroaluminato de fosfonio con varios líquidos iónicos a base de nitrógeno, incluyendo el cloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM) y el cloroaluminato de *N*-butil piridinio (BPy), que se han utilizado y publicado ampliamente en la bibliografía. La Figura 3 muestra el octanaje optimizado en función de la temperatura para los líquidos iónicos TBHP (cloroaluminato de tributilhexilfosfonio), TBPP (cloroaluminato de tributilpentilfosfonio), BPy (cloroaluminato de butil piridinio) y BMIM (cloroaluminato de butil-metilimidazolio). La Figura 4 muestra la diferencia en las selectividades del producto para líquidos iónicos de cloroaluminato a base de P frente a base de N. Los líquidos iónicos a base de fosfonio proporcionaron uniformemente mejores relaciones de TMP con respecto a DMH y mejores números de octanaje de investigación que los líquidos iónicos a base de nitrógeno. Aunque el alquilato RONC cayó por debajo de 90 para los líquidos iónicos a base de nitrógeno a medida que la temperatura se aumentó a 50 °C, los líquidos iónicos de fosfonio aún pudieron proporcionar un número de octanaje de investigación de ~95. Esto proporciona una ventaja económica al cuando se diseña la unidad de alquilación en que no es necesario un equipo de refrigeración costoso y/o la unidad puede operarse a una relación i/o inferior para una calidad de producto dada.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la alquilación de isoparafinas que comprende:

- 5 hacer pasar la isoparafina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono a un reactor de alquilación; y
 hacer pasar una olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono al reactor de alquilación, donde el reactor de
 alquilación se opera en condiciones de reacción y tiene un catalizador de líquido iónico a base de fosfonio para
 hacer reaccionar la olefina y la isoparafina para generar un alquilato, donde el líquido iónico a base de fosfonio
 es un haloaluminato de fosfonio cuaternario, que comprende un catión orgánico a base de fosfonio y un anión
 10 inorgánico, y que tiene una estructura de forma $PR_1R_2R_3R_4$ comprendiendo R_1 , R_2 y R_3 el mismo grupo
 alquilo, y el grupo alquilo R_4 comprende al menos 1 átomo de carbono más que el grupo alquilo R_1 .
2. El proceso de la reivindicación 1 donde el líquido iónico a base de fosfonio se selecciona entre el grupo que
 consiste en tributilhexilfosfonio- Al_2Ha_7 , tripropilhexilfosfonio- Al_2Ha_7 , tributilpentilfosfonio- Al_2Ha_7 ,
 15 tributilheptilfosfonio- Al_2Ha_7 , tributiloctilfosfonio- Al_2Ha_7 , tributilnonilfosfonio- Al_2Ha_7 , tributildecilfosfonio- Al_2Ha_7 ,
 tributilundecilfosfonio- Al_2Ha_7 , tributildodecilfosfonio- Al_2Ha_7 , tributiltetradecilfosfonio- Al_2Ha_7 , y mezclas de los
 mismos, donde Ha comprende un ion halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en F, Cl, Br, I.
3. El proceso de la reivindicación 2 donde el líquido iónico a base de fosfonio es tri-n-butil-hexilfosfonio- Al_2Ha_7 ,
 20 tributilpentilfosfonio- Al_2Ha_7 , tributilheptilfosfonio- Al_2Ha_7 , tributiloctilfosfonio- Al_2Ha_7 , donde Ha comprende un ion de
 halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br, I.
4. El proceso de la reivindicación 1 donde el reactor de alquilación incluye adicionalmente un ácido de Bronsted
 25 seleccionado entre el grupo que consiste en HCl, HBr, HI, HF y mezclas de los mismos, para hacer reaccionar la
 olefina y la isoparafina para generar un alquilato.
5. El proceso de la reivindicación 1 donde el catalizador de líquido iónico tiene una viscosidad cinemática inicial de al
 menos 50 cSt a una temperatura de 20 °C, para hacer reaccionar la olefina y la isoparafina para generar un alquilato.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 1 donde el líquido iónico es un líquido iónico a base de fosfonio que tiene una
 viscosidad cinemática de al menos 20 cSt a 50 °C.
7. El proceso de la reivindicación 1 donde los grupos alquilo comprenden un grupo alquilo que tiene de 4 a 12
 35 átomos de carbono y donde el punto de ebullición a la presión atmosférica de HR_4 es al menos 30 °C superior al
 punto de ebullición de HR_1 .
8. El proceso de la reivindicación 1 donde los grupos R_1 , R_2 y R_3 contienen cada uno entre 3 y 6 átomos de
 carbono.
- 40 9. El proceso de la reivindicación 1 donde las condiciones de reacción incluyen una temperatura de reacción
 superior a 10 °C.
10. El proceso de la reivindicación 1 donde la isoparafina tiene de 3 a 8 átomos de carbono y la olefina tiene de 3 a 8
 45 átomos de carbono.

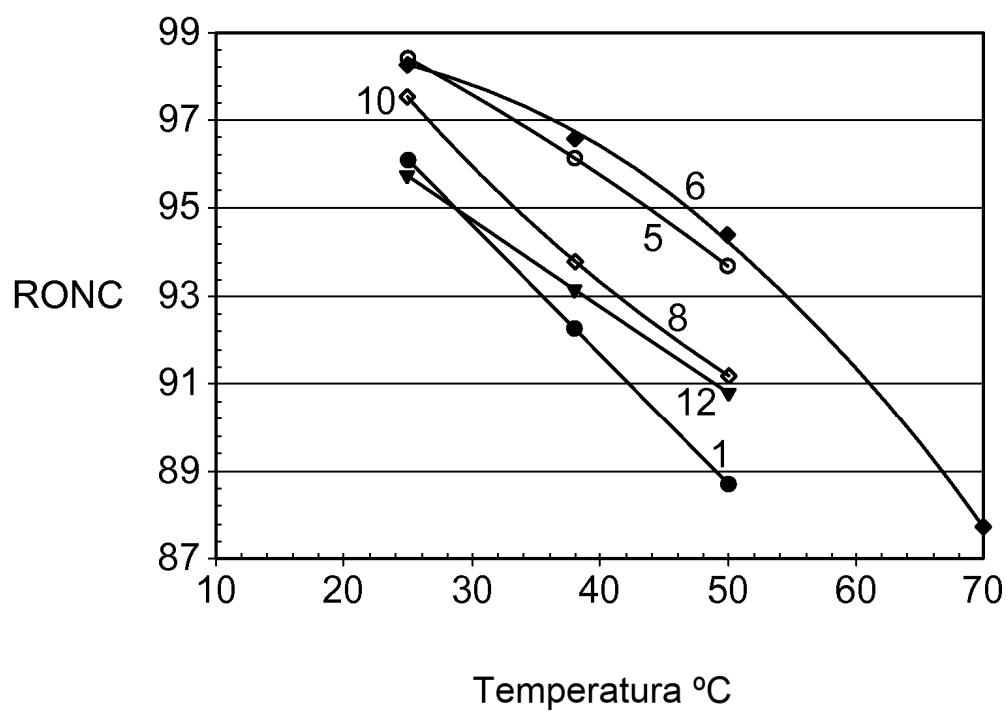


FIG. 1

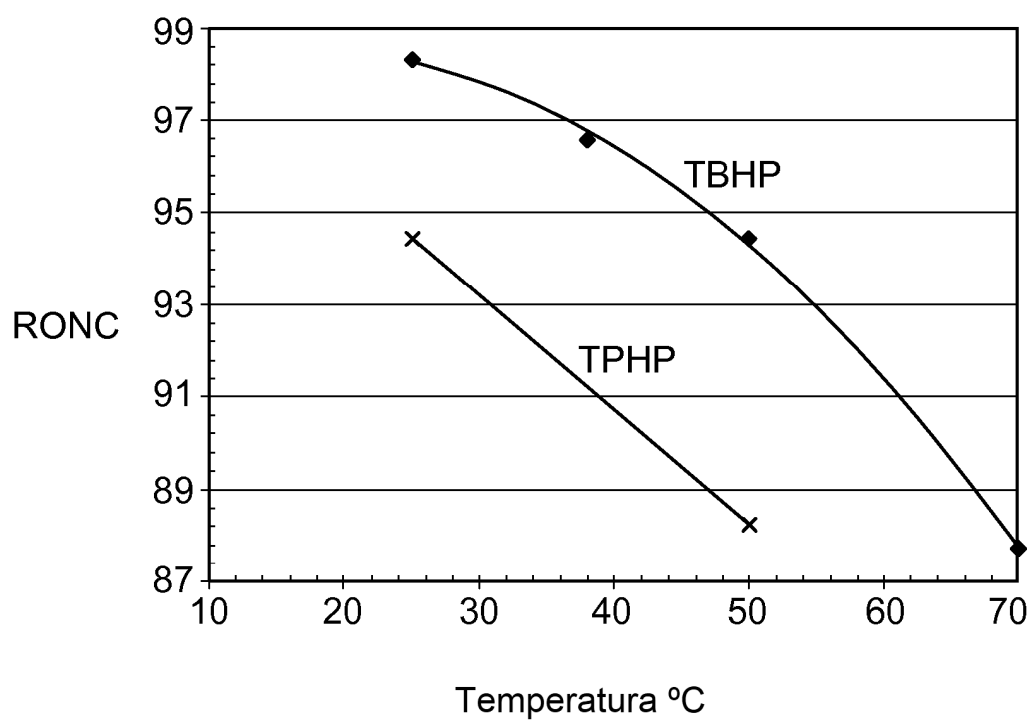


FIG. 2

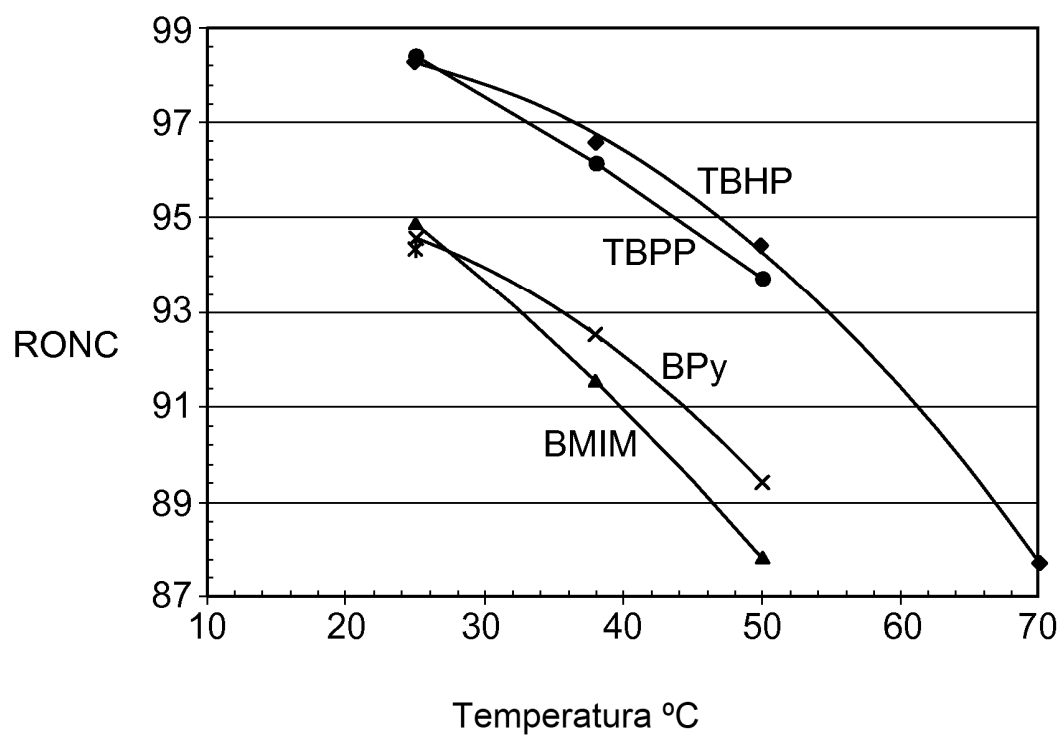


FIG. 3

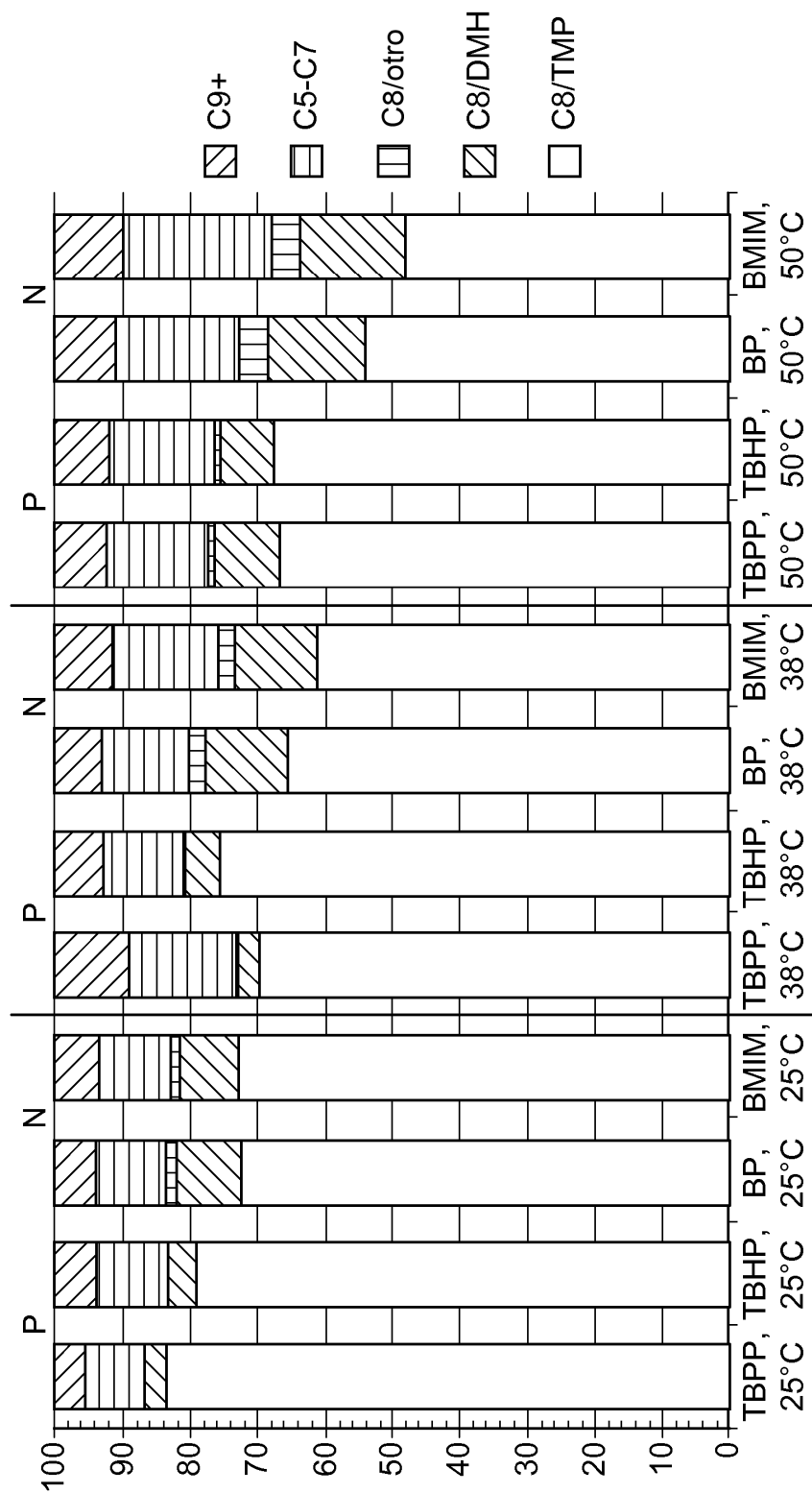


FIG. 4