



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666444 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201080034740. 7

(22) 申请日 2010. 08. 05

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2009/000884 2009. 08. 06 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/061447 2010. 08. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/015639 EN 2011. 02. 10

(73) 专利权人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

专利权人 国际壳牌研究有限公司

(72) 发明人 刘植昌 徐春明 张睿 孟祥海

A·C·帕罗尼 P·A·A·克鲁森尔

A·V·P·范登博世

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

C07C 2/58(2006. 01)

C07C 9/16(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20040133056 A1, 2004. 07. 08, 参见说明书第 [0018]、[0021]、[0027] 段和实施例 15.

CN 101336134 A, 2008. 12. 31, 全文.

审查员 陈东旭

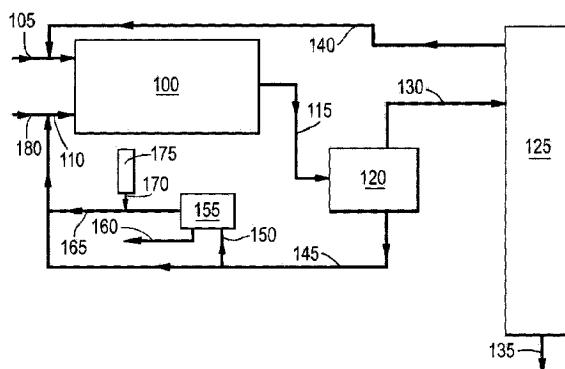
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

制备烷基化油的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备烷基化油的方法,所述方法包括在烷基化条件下在反应区中使至少包含异链烷烃和烯烃的烃混合物与酸性离子液体催化剂接触从而获得包含烷基化油的流出物的,在所述方法中:- 在所述反应区内形成固体;- 由所述反应区收取包含烃和酸性离子液体的包含固体的流出物;和- 对所述包含固体的流出物的至少一部分进行处理以除去所述固体的至少一部分,从而获得固体减少的流出物。本发明还提供一种用于处理酸性离子液体的方法,所述酸性离子液体包含基于该酸性离子液体的总重量为至少 0.1 重量%的固体,所述方法中,所述固体的至少一部分被除去。



1. 一种制备烷基化油的方法,所述方法包括在烷基化条件下在反应区中使至少包含异链烷烃和烯烃的烃混合物与酸性离子液体催化剂接触从而获得包含烷基化油的流出物,在所述方法中:

- 在所述反应区内形成固体;
- 从所述反应区收取含有烃和酸性离子液体的包含固体的流出物;和
- 对所述包含固体的流出物的至少一部分进行处理以除去所述固体的至少一部分,从而获得固体减少的流出物,

其中,将所述包含固体的流出物分离为富含催化剂的相和富含烃的相,并且处理所述富含催化剂的相以除去固体,并且由所述反应区除去固体,达到所述反应区包含的固体为所述反应区内的所述酸性离子液体催化剂的总重量的至多 5 重量%的程度。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述固体减少的流出物的至少一部分被再循环至所述反应区。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述包含固体的流出物是所述包含烷基化油的流出物。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,由所述反应区除去固体,达到所述反应区包含的固体为所述反应区内的所述酸性离子液体催化剂的总重量的至多 2 重量%的程度。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中,由所述反应区除去固体,达到所述反应区包含的固体为所述反应区内的所述酸性离子液体催化剂的总重量的 0.1 重量%~ 2 重量%的程度。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述包含固体的流出物中的所述酸性离子液体催化剂的至少一部分通过加入氯化氢而再生,并被再循环到所述反应区。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中,在所述加入氯化氢之后,含有添加的氯化氢的所述酸性离子液体催化剂与包含用过的酸性离子液体催化剂的流混合。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在 5°C~ 80°C 的温度由所述包含固体的流出物的至少一部分中除去固体。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在 30°C~ 60°C 的温度由所述包含固体的流出物的至少一部分中除去固体。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中,分馏所述包含烷基化油的流出物的至少一部分以获得包含烷基化油的产物。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中,烃混合物包含异丁烷和 / 或异戊烷。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述烃混合物包含具有 3 至 6 个碳原子的烯烃。

13. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述烃混合物包含具有 4 或 5 个碳原子的烯烃。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述酸性离子液体催化剂为由阳离子、阴离子组成的复合离子液体,所述阳离子衍生自含烷基的胺或吡啶的卤化氢,所述阴离子是衍生自两种或更多种金属卤化物的复合配位阴离子,其中至少一种金属卤化物为铝的卤化物,并且任何其他金属卤化物是选自由元素周期表的过渡元素组成的组的金属的卤化物。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述元素周期表的过渡元素选自元素周期表的 IB 族元素和元素周期表的 IIB 族元素。

16. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述催化剂包含氯化铝和铜 (I) 的氯化物或铜 (II) 的氯化物。

17. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述固体通过过滤法、沉淀法和 / 或离心法从所述包含固体的流出物中除去。

制备烷基化油的方法

技术领域

[0001] 本发明提供制备烷基化油的方法,和用于处理酸性离子液体的方法。

背景技术

[0002] 对烷基化油燃料混合原料的需求日益增多。作为燃料混合成分,烷基化油结合了低蒸汽压、无硫、无烯烃或芳香烃与高辛烷值的特性。

[0003] 几乎所有的烷基化油都是通过适宜的酸性催化剂的存在下使异丁烷与丁烯反应制得的。最为常用的催化剂是 HF 和硫酸,不过也报道了其他的催化剂,如固体酸催化剂。近来,使用酸性离子液体催化剂的异链烷烃与烯烃的烷基化作为 HF 和硫酸催化的烷基化方法的替代方案引起了关注。

[0004] 例如在 US7285698 中,公开了用于制造烷基化油的方法,其使用复合离子液体催化剂使异丁烷与丁烯反应。在 US7285698 的方法中,将异丁烷和丁烯提供给反应器,并在烷基化的条件下使反应物与复合离子液体接触来形成烷基化油。分离反应器流出物,将离子液体相再循环至反应器,同时处理烃相以回收所述烷基化油。尽管 US7285698 的方法显示出使用离子液体催化剂能够制备良好的烷基化油燃料混合成分,本领域中仍然需要改进的离子液体烷基化的方法。

发明内容

[0005] 已经发现,在离子液体烷基化方法的进行过程中可能形成固体。随着反应的进行,这些固体在反应区内积聚,有可能导致路径和 / 或阀的堵塞。使用本发明的方法可解决这一问题。

[0006] 因此,本发明提供一种制备烷基化油的方法,所述方法包括在烷基化条件下在反应区中使至少包含异链烷烃和烯烃的烃混合物与酸性离子液体催化剂接触从而获得包含烷基化油的流出物,在所述方法中:

[0007] - 在所述反应区内形成固体;

[0008] - 由所述反应区收取含有烃和酸性离子液体的包含固体的流出物;和

[0009] - 对所述包含固体的流出物的至少一部分进行处理以除去所述固体的至少一部分,从而获得固体减少的流出物。

[0010] 通过除去在烷基化反应过程中形成的固体的至少一部分,可以防止反应区内的固体的积聚。

[0011] 在另一方面中,本发明提供一种用于处理酸性离子液体的方法,所述酸性离子液体包含基于该酸性离子液体的总重量为至少 0.1 重量%的固体,在所述方法中,所述固体的至少一部分由酸性离子液体中除去。

附图说明

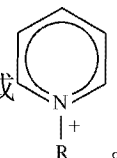
[0012] 图 1 提供了本发明的方法的示意图。

具体实施方式

[0013] 在本发明的方法中,通过使异链烷烃与烯烃反应来制备烷基化油。所得到的烷基化油特别适合于汽油混合的目的或用于航空汽油生产。在本发明的方法中,将异链烷烃与烯烃提供给反应区。在所述反应区中使包含异链烷烃和烯烃的烃混合物与适合于烷基化的催化剂接触。所述烃混合物包含通常由外部提供的烯烃,即,新鲜的烯烃,并包含异链烷烃。所述异链烷烃可以是由外部提供的异链烷烃,即,新鲜的烯烃,和/或由该方法的任何其他部分再循环的异链烷烃。可以将新鲜的异链烷烃和烯烃分开提供给该方法,不过通常是将新鲜的异链烷烃和新鲜的烯烃作为包含异链烷烃和烯烃的混合物提供给所述反应区。在本发明中,所述催化剂是酸性离子液体或包含该离子液体的复合混合物(以下也称为催化剂)。

[0014] 本领域中已知离子液体催化烷基化反应的能力。用于本发明的催化剂是包含衍生自含烷基的胺、咪唑鎓盐或吡啶的卤化氢的阳离子的复合离子液体。优选的是,所述阳离子包含被四个取代基所饱和的氮原子,所述取代基中至少有一个氢原子和一个烷基。更优选的是,所述烷基取代基是选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基中的至少一个基团。合适

的阳离子的实例包括三乙基铵 (NEt_3H^+) 和甲基-二乙基铵阳离子 (MeNEt_2H^+) 或



[0015] 复合离子液体的阴离子优选是基于铝的路易斯酸,特别是铝的卤化物,优选氯化铝(III)。由于氯化铝路易斯酸的酸性很高,因此优选将氯化铝或其他的铝的卤化物与另一种或更多的金属卤化物、硫酸盐或硝酸盐结合以形成配位阴离子,特别是衍生自两种以上的金属卤化物的配位阴离子,其中至少一种金属卤化物是铝的卤化物。适宜的其他的金属卤化物、硫酸盐或硝酸盐可以选自以下金属的卤化物、硫酸盐或硝酸盐,所述金属选自由元素周期表的IB族元素、元素周期表的IIB族元素和元素周期表的过渡元素组成的组。适宜的金属的实例包括铜、铁、锌、镍、钴、钼或铂。所述金属卤化物、硫酸盐或硝酸盐优选金属卤化物,更优选金属氯化物或金属溴化物,例如,铜(I)的氯化物、铜(II)的氯化物、镍(II)的氯化物、铁(II)的氯化物。优选的是,铝的化合物与其他金属化合物的摩尔比的范围是1:100~100:1,更优选为1:1~100:1,或进而更优选为2:1~30:1。通过使用包含铝和另一种金属的配位阴离子,可以获得改善的烷基化油产物。用于制备该催化剂的方法例如描述于US7285698中。特别优选的催化剂是包含衍生自氯化铝(III)和铜(II)的氯化物或氯化铝(III)和铜(I)的氯化物的配位阴离子的酸性离子液体催化剂。

[0016] 如上所述,在反应区内包含异链烷烃和烯烃的烃混合物与催化剂接触。所述烃混合物在反应区中与所述催化剂混合以形成反应混合物。随着反应的进行,反应混合物除了包含烃反应物和酸性离子液体之外还将包含产物。烃混合物与催化剂的混合可以通过用于混合两种以上液体的任何适宜的手段(包括动态混合器和静态混合器)来完成。在与催化剂接触时,异链烷烃和烯烃在烷基化条件下反应,从而形成烷基化油。形成的烷基化油以包含烷基化油的流出物的形式由反应区获得。包含烷基化油的流出物仍然包含相当多量的未反应的异链烷烃。因此,可以将包含烷基化油的流出物的一部分再循环至反应区来维持反

应区内的烃混合物中的较高的异链烷烃 / 烯烃比。反应区内的包含烷基化油的流出物的至少一部分在分离器单元中分离成富含烃的相和富含酸性离子液体催化剂的相。此处提及的富含烃的相是指基于烃和酸性离子液体催化剂的总摩尔数包含超过 50 摩尔%的烃的相。此处提及的富含酸性离子液体催化剂的相是指基于烃和酸性离子液体催化剂的总摩尔数包含超过 50 摩尔%的酸性离子液体催化剂的相。由于酸性离子液体催化剂对烃的亲合力较低以及烃和酸性离子液体催化剂之间存在的密度差,所述分离适合使用例如众所周知的沉降器工具进行,其中烃和催化剂分离为上部的主要为烃的相和下部的主要为催化剂的相,也可以使用任何其他适宜的液 / 液分离器。这种液 / 液分离器是本领域的技术人员公知的,包括旋风分离器和离心分离器。催化剂相通常再循环至反应器中。由于烃相仍然包含相当多量的未反应的异链烷烃,因此可以将烃相的一部分再循环至反应器以维持反应区内的较高的异链烷烃 / 烯烃比。不过,对烃相的至少一部分进行处理和 / 或分馏以回收包含烷基化油的产物。

[0017] 已经观察到在烷基化反应的过程中在反应区内形成了固体。此处提及的固体是不溶解的固体颗粒。所述固体主要由最初包含在酸性液体催化剂中的金属、金属化合物和 / 或金属盐构成。优选的是,所述固体包含基于固体总重量为至少 10 重量%的金属,即以金属的形式、共价结合的形式或离子的形式,其中所述金属是作为酸性离子液体催化剂的一部分而引入到所述方法中的金属。所述固体还可以包含作为烃混合物或酸性离子液体中的污染物而引入到反应混合物中的成分。作为另一种选择,所述固体可以是涉及任何上述化合物的化学反应的产物。

[0018] 所述固体可具有任何尺寸,不过已经发现固体具有的平均尺寸通常为 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 。特别是,基于固体颗粒的总个数,至少 50%的固体具有小于 $5 \mu\text{m}$ 的粒径,更特别是 80%的固体具有小于 $5 \mu\text{m}$ 的粒径。

[0019] 尽管在混合的过程中这些固体分散在整个反应混合物中,不过在分离包含烷基化油的流出物时已经发现,固体,即,在很大程度上积聚在富含酸性离子液体催化剂的相中。这是因为固体具有较高的密度。富含催化剂的相随后再循环至反应区成为反应区中的反应混合物的一部分。结果,固体积聚在反应区中,导致固体含量在反应区中很高,这是不利的。由于固体的沉淀所致,反应区中的高固体含量例如会导致反应区中的路径或阀以及通向分离单元的管道和离开分离单元的管道的堵塞。另外,处于高固体含量时,固体会聚结而形成大的聚集物,导致堵塞的危险增大。

[0020] 在本发明中,固体的至少一部分由反应区除去。优选的是,由反应区除去固体,达到反应混合物(即,包含烃反应物、酸性离子液体和产物的混合物)包含的固体为反应器中的酸性离子液体的总重量的至多 5 重量%、优选至多 2 重量%的程度。不需要从反应区除去所有的固体,优选的是,由反应区除去固体,达到反应区包含的固体基于反应区中的酸性离子液体的总重量为 0.05 重量%~ 5 重量%、更优选 0.1 重量%~ 2 重量%的程度。

[0021] 所述固体可以在该方法中的任何时间或位置由反应区除去。可以直接在反应区内从反应混合物中除去固体。不过,优选的是,将反应混合物的至少一部分作为包含固体的流出物由反应区收取。该包含固体的流出物除了包含固体,还包含烃和酸性离子液体,其中所述烃通常包括异链烷烃和烷基化油。随后,对包含固体的流出物的至少一部分进行处理,以除去固体的至少一部分。在除去固体的处理之后得到了固体减少的流出物。

[0022] 优选的是,将固体减少的流出物的至少一部分再循环至反应器。

[0023] 由反应收取的包含固体的流出物可以经处理以除去固体。不过优选的是,首先将包含固体的流出物分离成富含催化剂的相和富含烃的相,然后对富含催化剂的相进行处理以除去固体。如本文中以上所述,固体积聚在典型的分离器单元中形成的富含催化剂的相中。

[0024] 优选的是,包含固体的流出物是包含烷基化油的流出物或至少是包含烷基化油的流出物的一部分,其被送入分离单元。在该情况中,包含烷基化油的流出物可在分离单元之前经处理以除去固体。不过,由于固体积聚在富含催化剂的相中,优选首先将包含烷基化油的流出物分离成包含富含催化剂的相的第一部分和包含富含烃的相的第二部分,然后由富含催化剂的相中除去固体。随后,可优选将固体减少的催化剂再次引入至反应区。

[0025] 所述固体可以通过用于由液体中除去固体的任何适宜的手段除去,包括但不限于过滤、沉淀和离心方法。这些方法在本领域中是众所周知的。

[0026] 由于离子液体具有的特殊性质,优选的是在酸性离子液体催化剂为液体的温度下进行固体的去除。特别是,优选在 $5^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,更优选为 $20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度除去固体,同时确保温度是使离子液体保持为液体的温度。通过在较高的温度下除去固体,在降低密度的同时使离子液体的粘度较低,这从减少实现固体与液体的分离所需的时间和能量输入的角度而言是有益的。

[0027] 可以将固体以任何形式由过程中除去,固体通常以固体浆料的形式除去。这样的浆料除了包含固体之外,仅包含例如一些残留的酸性离子液体。所述浆料还可以进一步处理以提取残留的酸性离子液体。优选通过使用以适宜溶剂进行的液-液提取法来完成该提取。由于事实上不存在离子液体蒸汽压,因此例如通过蒸发和随后的冷凝可以容易地回收溶剂。回收的溶剂可以再利用。

[0028] 尽管据认为在形成固体时损失了部分催化剂,不过催化剂的烷基化性能并未受到明显影响。由于固体的形成而造成的催化剂的损失仅仅意味着总催化剂量的一小部分失活或损失,而其余的催化剂未受影响。

[0029] 可选的是,催化剂可以与酸、优选卤化氢、更优选氯化氢接触以使所述催化剂再生。这可以通过将氯化氢引入(即,添加)到该过程中来完成。优选的是,使包含固体的流出物中的酸性离子液体催化剂的至少一部分再生。优选的是,将再生的酸性离子液体催化剂的至少一部分再循环至反应区。优选的是,首先将酸性离子液体催化剂从包含固体的流出物和/或固体减少的流出物分离,然后进行再生。

[0030] 与包含固体的流出物和/或固体减少的流出物分离的富含酸性离子液体催化剂的相仍然可包含一些溶解的烃。可以将这些烃除去,不过这并不必要。在与烃相分离之后使催化剂与氯化氢接触,减少了烃的不利的氯化。氯化氢与酸性离子液体催化剂反应。添加氯化氢直至氯化氢不再被消耗,即,直至达到饱和。氯化氢的消耗可通过监测压力来追踪。优选的是,以规则间隔的步骤完成氯化氢的添加,同时测量各添加步骤之间的压力。通过在小步骤中添加氯化氢,减少了饱和时不受欢迎的氯化氢气顶的产生。

[0031] 氯化氢的添加可通过将氯化氢注入到一个或多个单元中或者注入到一个或多个从单元流向下一个单元的流中而完成。氯化氢的添加例如可通过使用文丘里吸收器、优选是设置在用于除去固体的装置的下流的文丘里吸收器来完成。

[0032] 如本文中以上所述,尽管可以接受在反应区中有一些气态的氯化氢,不过由于酸性离子液体被氯化氢过饱和而导致的未反应的气态氯化氢在反应系统中积聚仍然是不受欢迎的。可以将残留的气态氯化氢从反应系统清除,例如可通过以氮气等惰性气体进行吹洗。不过,这样的过程需要额外的手段以用于提供氮气和被氯化氢污染的氮气的后续存储和处理。另外,损失了提供用于再生的一部分氯化氢。优选的是,使另外的用过的酸性离子液体催化剂(例如,以包含用过的催化剂的流的形式)混入包含再生的酸性离子液体催化剂的再循环的流出物中(即,包含所添加的氯化氢的所再循环的流出物中),从而减少了该氯化氢积聚。此处提及的用过的酸性离子液体催化剂是在化学反应中已经用作催化剂但并没有被氯化氢再生的酸性离子液体催化剂。通过使用该用过的酸性离子液体与由于最初的过饱和而存在的气态氯化氢反应,可以消耗掉剩余的氯化氢。用过的离子液体催化剂可以由外部来源引入,不过,也可以使一部分离子液体催化剂相或包含催化剂的再循环的流出物不经过再生并随后混合再生的和旁路的流。

[0033] 过程中除去的固体可以被丢弃,不过优选再利用固体中的成分,例如用于制备新鲜的酸性离子液体催化剂。

[0034] 在本发明的方法中,在烷基化条件下使包含异链烷烃和烯烃的烃混合物与催化剂接触,从而使异链烷烃和烯烃反应以形成烷基化油。

[0035] 优选的是,所述烃混合物至少包含异丁烷、异戊烷或其混合物作为异链烷烃。所述烃混合物优选至少包含具有 2 至 8 个碳原子、更优选 3 至 6 个碳原子、进而更优选 4 或 5 个碳原子的烯烃。适宜的烯烃的实例包括丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯。

[0036] 异链烷烃和烯烃以优选为 1 以上、通常为 1 : 1 ~ 40 : 1 更优选 1 : 1 ~ 20 : 1 的摩尔比供应到过程中。在连续反应的情况下,过量的异链烷烃可以被再循环以再次用于烃混合物。

[0037] 烷基化条件(或工艺条件)是本领域中已知的 HF 和硫酸烷基化的那些条件。实际操作的工艺条件取决于但不限于烃混合物和催化剂的精确组成。

[0038] 反应器中的温度优选为 -20°C ~ 100°C ,更优选为 0°C ~ 50°C 。在任何情况中温度都必须足够高以确保离子液体催化剂为液态。

[0039] 为了抑制反应器中蒸汽形成,所述方法在压力下进行,优选反应器中的压力为 0.1MPa ~ 1.6MPa 。

[0040] 优选的是,反应区中的酸性离子液体催化剂与烃的比例为至少 0.5,优选为 0.9,更优选为至少 1。优选的是,反应区中的酸性离子液体催化剂与烃的比例为 1 ~ 10。

[0041] 烃混合物可以在任何适宜的烷基化反应器中与催化剂接触。所述烃混合物可以在半连续或连续过程中与催化剂接触。

[0042] 将包含烷基化油的流出物相分离为富含烃的相和富含催化剂的相之后,可以将所获得的富含烃的相的一部分再循环至反应区,或者将其与烃混合物或新鲜的异链烷烃和/或烯烃结合,然后送至反应区。富含烃的流出物仍然包含相当多量的异链烷烃。通过将富含烃的相的一部分再循环回反应区,可以维持反应区的异链烷烃/烯烃的高摩尔比。

[0043] 将包含烷基化油的流出物相分离为富含烃的相和富含催化剂的相之后,可以对所获得的富含烃的相的至少一部分进行处理以分馏富含烃的相,和回收烃相中的烷基化油和

可选的其他成分（如未反应的异链烷烃或正构烷烃）。

[0044] 富含烃的相可以通过任何适宜的方式（例如，蒸馏）处理以使烃流分馏。

[0045] 分馏之后，得到的烷基化油或包含烷基化油的产物可用于制备航空汽油或作为汽油的混合成分。如上所述，富含烃的相也可包含异链烷烃。优选的是，该异链烷烃至少部分地被再利用来形成提供给所述方法的异链烷烃进料的一部分。这可通过再循环异链烷烃的至少一部分或分馏富含烃的相而得到的包含异链烷烃的流，并使其与供应给所述方法的异链烷烃结合来完成。

[0046] 在另一方面，本发明还提供一种用于处理酸性离子液体的方法，所述酸性离子液体包含基于该酸性离子液体的总重量为至少 0.5 重量%、优选 0.1 重量%的固体，所述方法中，所述固体的至少一部分由酸性离子液体中除去。包含固体的酸性离子液体优选用作化学反应、更优选烷基化反应、进而更优选异链烷烃 / 烯烃的烷基化反应的催化剂。优选的是，所述酸性离子液体是本文中如上所述的用于本发明的烷基化油的制备方法的离子液体。优选的是，固体经由与本文中如上所述的用于本发明的烷基化油的制备方法相同的方法以及在相同的温度下除去。

[0047] 图 1 中给出了本发明方法的示意图。

[0048] 图 1 中，将包含烯烃和异链烷烃的混合物通过管线 105 提供给反应器 100。酸性离子液体催化剂通过管线 110 也提供给反应区 100。在反应区 100 中，烃混合物和催化剂在烷基化条件下混合。通过管线 115，由反应区收取包含烃和酸性离子液体的包含固体的流出物。该流出物的一部分可以直接再循环到所述反应器中，或者经由再循环管线（未示出）与管线 105 结合。将至少一部分的流出物供给至液 / 液分离单元 120，如沉降器单元。在液 / 液分离单元 120 中，富含烃的相和富含催化剂的相在重力或离心力的影响下进行分离。一部分富含烃的相可直接再循环至反应器，或者经由再循环管线（未示出）与管线 105 结合。将富含烃的相的至少一部分通过管线 130 提供给分馏器 125。包含烷基化油的产物通过管线 135 由分馏器 125 的底部回收。包含烷基化油的产物例如可用于燃料混合的目的。另外，包含异链烷烃的流由分馏器 125 回收，然后经由管线 140 再循环，从而成为管线 105 中的混合物的一部分。其他的包含烃的流（未示出）也可以由分馏器 125 回收。

[0049] 酸性离子液体催化剂相可经由管线 145 再循环至反应器 100。可以从管线 145 将部分或全部的催化剂通过管线 150 转移至离心机 155。在离心机 155 中，在离心力的影响下由酸性离子液体催化剂相中除去固体，然后经由管线 160 回收固体。剩余的酸性离子液体催化剂相经管线 165 由离心机 155 排出。可选的是，将氯化氢气体由气体容器 175 经管线 170 提供给酸性离子液体催化剂相。可选的是，混合装置（未示出），例如文丘里吸收器，用于使氯化氢气体混入管线 165 中。通过使催化剂的一部分经管线 145 而避开以氯化氢进行的再生，当管线 165 和 145 到达一起时任何剩余的气态氯化氢可以与管线 145 中的离子液体催化剂反应。还可以在管线 165 和 170 的交叉点附近设置旁路（未示出）。这样，还可以由未经再生的离子液体催化剂中除去固体。

[0050] 所述酸性离子液体催化剂相随后直接返回反应区 100。必要时，可以经由管线 180 将另外的新鲜的酸性离子液体催化剂或外部供应的用过的酸性离子液体催化剂提供给反应区 100。

[0051] 实施例

[0052] 通过以下非限制性实施例描述本发明。

[0053] 烷基化过程

[0054] 以模拟规则的固体去除的三个分开的运行执行烷基化过程。在各运行之间,将酸性离子液体催化剂与烃相分离,并通过除去固体及加入氯化氢气体进行处理。处理过的酸性离子液体催化剂随后用于后一运行。

[0055] 所用的催化剂是包含衍生自氯化铝(III)和铜(I)的氯化物的配位阴离子的离子液体催化剂(前中国石油大学,北京)。

[0056] 异丁烷与丁烯的烃混合物连同酸性离子液体催化剂一起提供给烷基化反应器。反应器的容积为0.4升。

[0057] 烷基化反应器的流出物在沉降器中分离,一部分烃相送至分馏器,剩余的烃相则再循环至反应器。烷基化油由分馏器的底部获得,并进行检测仪确定发动机研究法辛烷值(motor RON)和马达法辛烷值(MON)。

[0058] 包含异丁烷的流由分馏器再循环至烃混合物中。

[0059] 获自沉降器的酸性离子液体催化剂相再循环至反应器。周期性地,即在运行之间,使获自沉降器的酸性离子液体催化剂相再次返回盘式离心机,并于50°C的温度以20000rpm离心1小时。记录生成的固体的重量。在除去固体之后,在约5bar的压力以35°C的温度将氯化氢气体添加至处理过的酸性离子液体催化剂中,直到不再消耗氯化氢为止。记录氯化氢的消耗量。反应条件和得到的结果列在表1中。显然,在不发生固体去除的情况下,约1.5kg的固体将积聚在反应器中。通过除去固体,固体含量显著降低,烷基化油保持很高的品质。观察到的所得烷基化油的性质的差异由烷基化温度和异链烷烃/烯烃比的差异导致。

[0060] 表1

[0061]

运行		1	2	3
反应温度	°C	35.7	41.0	35.9
进料中的异丁烷/丁烯比*	摩尔/摩尔	5.3	11.3	11.6
离子液体/烃比	体积/体积	1.08	1.06	1.06
进料的流速	Kg/h	1.5	1.9	1.9
运行时间	h	67	52	53
新鲜的 C4 进料	kg	101.8	99.5	101.6
新鲜的进料组成	摩尔%			
丙烷		0.1	0.1	0.1
异丁烷		56.7	50.6	52.1
正丁烷		8.7	10.9	9.0
1-丁烯		1.6	2.2	1.6
2-丁烯(反式)		20.8	22.0	23.4
2-丁烯(顺式)		8.9	10.5	10.0
异丁烯		3.0	3.2	3.2
烷基化油	kg	73.3	81.6	90.4
发动机测试的 RON	-	90.5	94.0	95.0
发动机测试的 MON	-	90.2	91.8	92.7
总固体**	g	729.3	435	376
氯化氢的消耗	g	143	95	104

[0062] * 异丁烷 / 丁烯比, 即, 新鲜的进料和由分馏器再循环的异丁烷的混合物中的异丁烷 / 丁烯比

[0063] ** 总固体 : 固体浆料的总重量

[0064] 固体分析

[0065] 分析由酸性离子液体催化剂相中除去固体。使用激光粒度分析仪确定粒度分布。

[0066] 结果显示在表 2 中。

[0067] 表 2

[0068]

运行		1	2	3
直径小于 5 μ m 的颗粒的百分比	%	99	99	99
直径小于 3 μ m 的颗粒的百分比	%	80	81	80

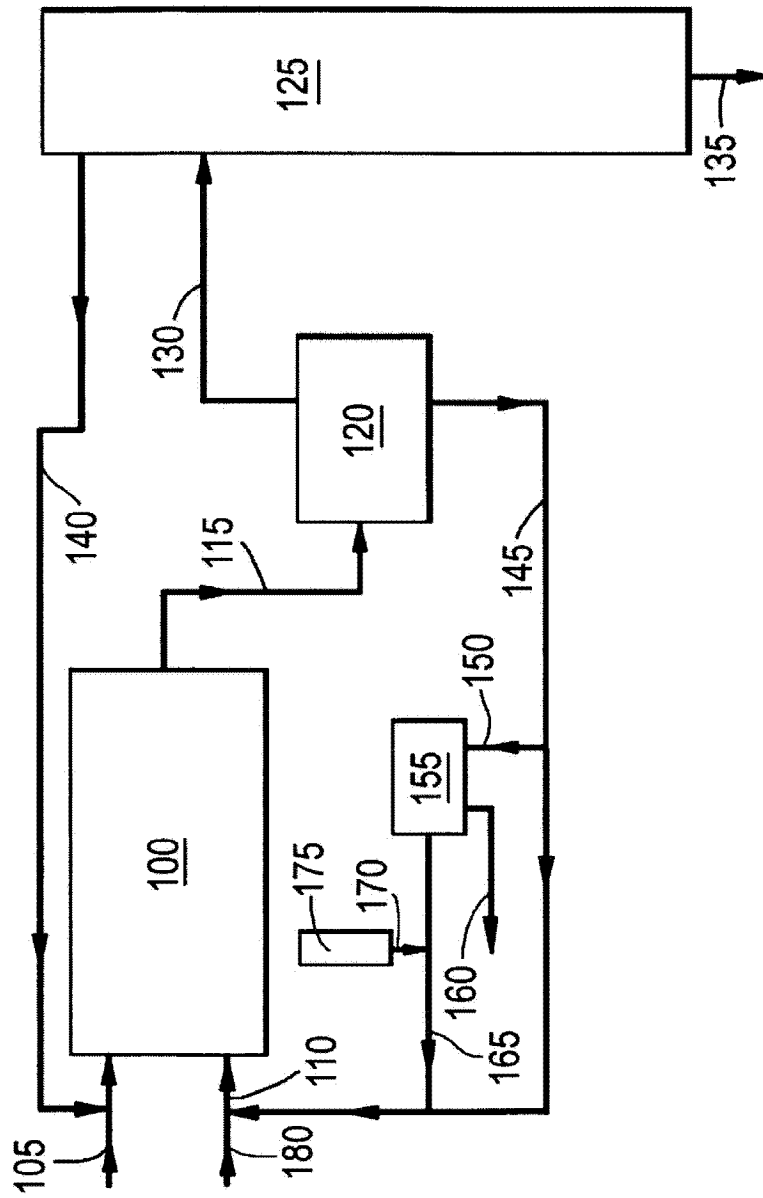


图 1