

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 6/10 (2006.01)

C07C 9/16 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780024187.7

[43] 公开日 2009年7月8日

[11] 公开号 CN 101479216A

[22] 申请日 2007.6.12

[21] 申请号 200780024187.7

[30] 优先权

[32] 2006.6.26 [33] EP [31] 06253319.5

[86] 国际申请 PCT/GB2007/002154 2007.6.12

[87] 国际公布 WO2008/001040 英 2008.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.26

[71] 申请人 英国石油国际有限公司

地址 英国米德尔塞克斯郡

[72] 发明人 J·-M·巴塞 F·施托菲尔巴赫

M·陶菲克 J·蒂沃列-卡扎特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 刘 锴 李炳爰

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

制备 2,3-二甲基丁烷的方法及所获产品的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种制备 2,3-二甲基丁烷的方法,其包括在反应区中使异丁烷与包含氢化钨和含有氧化铝的载体的负载型催化剂接触,由此形成包含 2,3-二甲基丁烷的反应混合物。该接触基本上导致在 2,3-二甲基丁烷的形成中具有极高特异性地进行异丁烷的复分解反应。该催化剂优选为接枝在基于氧化铝的载体之上的氢化钨。该载体可以选自氧化铝、混合型氧化铝和改性氧化铝。可以将反应混合物分离并优选地进行一个或多个分馏操作,由此回收 2,3-二甲基丁烷和任选地该反应混合物中的一种或多种其它组分如 C5+ 烷烃。该方法可以包括从反应混合物中以单一组分分离出包括 2,3-二甲基丁烷的 C5+ 烷烃,该单一组分可以与汽油混合以提高汽油辛烷值,或者用作汽油混合原

料。可以从该单一组分中分离出至少一种含有 2,3-二甲基丁烷的分离馏分,其可以与汽油混合以提高汽油辛烷值,或者用作汽油混合原料。

- 1、一种制备2,3-二甲基丁烷的方法,其特征在于,使异丁烷在反应区中与包含氯化钨和含有氧化铝的载体的负载型催化剂接触,由此形成包含2,3-二甲基丁烷的反应混合物。
- 2、权利要求1的方法,其特征在于,异丁烷单独地或者以与一种或多种其它烃的混合物形式使用。
- 3、权利要求2的方法,其特征在于,异丁烷以与一种或多种其它烷烃的混合物形式使用。
- 4、权利要求2或3的方法,其特征在于,异丁烷以与一种或多种其它线性和/或支化烷烃的混合物形式使用。
- 5、权利要求1~4中任一项的方法,其特征在于,该催化剂包含基于其上接枝有氯化钨的氧化铝的载体。
- 6、权利要求1~5中任一项的方法,其特征在于,该载体选自氧化铝、混合型氧化铝和改性氧化铝。
- 7、权利要求6的方法,其特征在于,该改性氧化铝包括一种或多种元素周期表第13~17族的元素。
- 8、权利要求1~7中任一项的方法,其特征在于,该载体的比表面积(BET)选自范围 $0.1 \sim 3000 \text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $0.1 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 。
- 9、权利要求1~8中任一项的方法,其特征在于,该载体选自多孔氧化铝、半多孔氧化铝、无孔氧化铝和中孔氧化铝。
- 10、权利要求1~9中任一项的方法,其特征在于,在选自 $50 \sim 600^\circ\text{C}$ 、优选 $70 \sim 550^\circ\text{C}$ 的温度下进行该接触。
- 11、权利要求1~10中任一项的方法,其特征在于,在选自 $0.01 \sim 100 \text{MPa}$ 、优选 $0.1 \sim 50 \text{MPa}$ 的总绝对压力下进行该接触。
- 12、权利要求1~11中任一项的方法,其特征在于,在氢或者原位形成氢的试剂的存在下,优选地在选自 $0.1 \text{kPa} \sim 50 \text{MPa}$ 、或 $0.01 \sim 50 \text{MPa}$ 的分压下进行该接触。
- 13、权利要求1~12中任一项的方法,其特征在于,采用异丁烷和催化剂的数量使得异丁烷与催化剂的钨的摩尔比选自 $1 \sim 10^7$ 、优选 $2 \sim 10^5$ ,进行该接触。

14、权利要求1~13中任一项的方法，其特征在于，在含有催化剂的且优选地往其中以选自 $0.01 \sim 10^5$ 、优选 $0.01 \sim 10^3$ 、更特别地 $0.1 \sim 5 \times 10^2$ 的、每摩尔催化剂的钨和每分钟引入异丁烷的摩尔速率连续引入异丁烷的反应器中，进行该接触。

15、权利要求1~14中任一项的方法，其特征在于，在气相中、在混合的气/液相中、在液相中或在超临界相中进行该接触。

16、权利要求1~15中任一项的方法，其特征在于，该反应区包括静态反应器、循环反应器或在动态连续流反应器中。

17、权利要求1~15中任一项的方法，其特征在于，该反应区包括选自管式(多管式)反应器、蒸馏塔反应器、淤浆反应器、流化床反应器、机械搅拌床反应器、流化且机械搅拌床反应器、固定床反应器和循环床反应器的反应器。

18、权利要求1~17中任一项的方法，其特征在于，该方法包括分离并隔离2,3-二甲基丁烷和任选地反应混合物的一种或多种其它组分，单独地或者混合物形式。

19、权利要求18的方法，其特征在于，间歇地或优选连续地进行分离，且包括反应混合物的相同或不同类型的一种或多种分馏，且优选地选自：

- 通过物理状态改变的分馏，优选地通过气/液相的改变，特别地通过蒸馏和/或冷凝或部分冷凝，特别是通过蒸馏/冷凝塔或塔反应器的方式，
- 通过分子过滤的分馏，优选地通过半-渗透和选择性膜的方式，
- 通过吸附的分馏，优选地通过分子筛或任意其它吸附剂的方式，
- 通过吸收的分馏，优选地通过吸收油的方式，
- 通过低温膨胀的分馏，优选地通过膨胀涡轮的方式，
- 通过压缩的分馏，优选地通过气体压缩机的方式。

20、权利要求1~19中任一项的方法，其特征在于，通过在反应区中接触形成包含2,3-二甲基丁烷和乙烷以及任选地未反应的异丁烷的反应混合物，并对其进行处理以从所述反应混合物中分离和回收2,3-二甲基丁烷。

21、权利要求1~20中任一项的方法，其特征在于，通过在反应区中接触形成包含2,3-二甲基丁烷和乙烷以及任选地未反应的异丁烷的反应混合物，并对其进行处理以从所述反应混合物中分离未反应的异丁烷，同时使由此分离的未反应的异丁烷返回到所述反应区。

22、权利要求1~19中任一项的方法，其特征在于，通过在反应区中接

触形成包含 2, 3-二甲基丁烷和乙烷以及任选地未反应的异丁烷的反应混合物, 并将其从所述区中分离。

23、权利要求 1~19 中任一项的方法, 其特征在于, 通过在反应区中接触形成包含 2, 3-二甲基丁烷和乙烷以及任选地未反应的异丁烷的反应混合物, 并将其从所述区中分离和进行选自蒸馏和液/气相变化的一种或多种分馏操作, 由此分离和回收 2, 3-二甲基丁烷和任选地未反应的异丁烷。

24、权利要求 23 的方法, 其特征在于, 使通过分馏操作分离和回收的未反应的异丁烷返回到反应器中。

25、权利要求 1~19 中任一项的方法, 其特征在于, 该接触形成包括含 2, 3-二甲基丁烷的 C5+烷烃、优选 C5~C8 烷烃的反应混合物, 且该方法包括将包含 2, 3-二甲基丁烷的所述 C5+烷烃、优选所述 C5~C8 烷烃作为单一组分从反应混合物中分离和隔离, 由此优选地用于将所述单一组分与汽油混合, 特别地用于提高汽油辛烷值, 或者将所述单一组分用作汽油混合原料。

26、权利要求 1~19 中任一项的方法, 其特征在于, 该接触形成包括含 2, 3-二甲基丁烷的 C5+烷烃、优选 C5~C8 烷烃的反应混合物, 且该方法包括将包含 2, 3-二甲基丁烷的所述 C5+烷烃、优选所述 C5~C8 烷烃作为单一组分从反应混合物中分离, 随后从所述单一组分中分离和隔离至少一种含 2, 3-二甲基丁烷的分离馏分, 由此优选地用于将所述至少一种分离馏分与汽油混合, 特别地用于提高汽油辛烷值, 或者将所述至少一种分离馏分作为汽油混合原料。

27、依据权利要求 25 的包含 2, 3-二甲基丁烷的单一组分的用途, 用于将所述单一组分与汽油混合、优选地用于提高汽油辛烷值。

28、依据权利要求 25 的包含 2, 3-二甲基丁烷的单一组分的用途, 作为汽油混合原料。

29、依据权利要求 26 的包含 2, 3-二甲基丁烷的至少一种分离馏分的用途, 用于将所述至少一种分离馏分与汽油混合、优选地用于提高汽油辛烷值。

30、依据权利要求 26 的包含 2, 3-二甲基丁烷的至少一种分离馏分的用途, 作为汽油混合原料。

## 制备 2, 3-二甲基丁烷的方法及所获产品的用途

本发明涉及制备 2, 3-二甲基丁烷的方法。已知 2, 3-二甲基丁烷(也称作二双异丙烷)显示高辛烷值, 例如等于 104 的 RON(研究法辛烷值), 和较低的蒸气压(38°C 下 51kPa) (Internal Combustion Engines and Air Pollution, 1974, E. F. Obert)。由此, 寻求 2, 3-二甲基丁烷作为用于汽车的汽油的添加剂, 且非常有用的是开发出通过简单且直接的工艺制备所述产品的方法。

美国专利 US 4 255 605 描述了由包含丁烯-1、丁烯-2、异丁烷、正丁烷和异丁烯的混合丁烯进料流制备 2, 3-二甲基丁烷的方法。该方法包括步骤: (a) 使混合丁烯进料流进行双键异构化以将丁烯-1 转化为丁烯-2, (b) 将步骤(a)的流出物分馏成包含异丁烷、异丁烯和丁烯-1 的塔顶流与包含正丁烷和丁烯-2 的塔底流, (c) 使(b)中塔底流进行骨架异构化以将丁烯-2 转化为异丁烯, (d) 将(c)中流出物与(a)中流出物混合并使混合流在(b)中分馏, (e) 使步骤(b)中塔顶流歧化以将异丁烯转化为乙烯和 2, 3-二甲基丁烯-2, 使丁烯-2 转化为乙烯和正己烯更重的烯烃, (f) 将(e)中流出物分馏为包括 C2 和异丁烷的塔顶流、包括丁烯的侧流、和包括含 2, 3-二甲基丁烯-2 和正己烷的 6 碳烃和更重烃的塔底流, (g) 使(f)中分离的所述侧流循环到步骤(e)用于歧化, (h) 将(f)中分离的所述塔底流氢化以制得正己烷和 2, 3-二甲基丁烷, 和(i) 将 2, 3-二甲基丁烷作为产物分离。但是, 该方法是长的多步骤方法, 且未使用包括氢化钨和含氧化铝的载体的负载型催化剂。

国际专利申请 WO 98/02244 描述了进行烷烃的复分解为它们的更高和更低同系物的方法。由此能够使烷烃与自身反应并直接获得其更高和更低同系物, 更特别地在包含接枝和分散在固体氧化物上的金属氢化物的负载型催化剂的存在下。实施例显示, 能够使用线性或支化烷烃如乙烷、丙烷、丁烷或异丁烷, 和各种催化剂如接枝于硅石载体上的钽或钨氢化物。特别地显示了在基于接枝到硅石之上的氢化钽的负载型催化剂的存在下异丁烷的复分解实施例(在静态反应器中)。所述反应形成甲烷、乙烷、丙烷、新戊烷、异戊烷和 2-甲基戊烷以及少量的正丁烷和 2-甲基己烷的混合物。并未提及形成了 2, 3-二甲基丁烷。

国际专利申请 WO 2004/089541 描述了包括氢化钨和基于氧化铝的载体的负载型烷烃复分解催化剂。公开了，烷复分解反应中使用的所述催化剂显示了在形成线性(或正链)烷(即，具有线性链)方面极高的选择性，相对于形成支化烷(即，具有支化链或者“异”形)。实施例特别地显示了丙烷的复分解，其中基本上形成乙烷和丁烷，具有少量的甲烷、戊烷和 C6 同系物。所述申请的教导建议，所述催化剂应在由线性烷烃形成支化烷烃方面具有极低选择性；特别地，并非具体地提及形成 2, 3-二甲基丁烷(显示两个“异”形)。另外，公开了该催化剂导致主要形成紧接地低于和高于初始烷烃的烷烃。

美国专利 US 6 441 263 和 US 6 566 569, R. L. Burnett 和 T. R. Hughes 在 J. Catal., 1973, 31, 55-64 中的文章，以及 A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski 和 M. Brookhart 在 Science 2006, 312, 257-261 中的文章，也描述了用于将烷烃歧化为它们的较低和较高同系物的反应，但是主要获得线性烷烃。

令人吃惊地发现，与特别是国际专利申请 WO 2004/089541 的教导相反，异丁烷复分解反应中使用的、包含氢化钨和基于氧化铝的载体的负载型催化剂，在 2, 3-二甲基丁烷的形成方面显示极高选择性。特别地发现，所述选择性可以比相同的但是在包含氢化钨和硅石载体的负载型催化剂的存在下进行的反应高高达 3 倍。另外，所述结果是更加令人吃惊的，因为异丁烷复分解反应应当已导致主要形成紧接地高于或低于异丁烷的烷烃，也就是说分别是 C5 和 C3 烷烃，而非 C6 和 C2 烷烃。由此得出，该反应变为直接且简单地制备 2, 3-二甲基丁烷的令人感兴趣的路线，且所述制备形成本发明的目的。

本发明涉及制备 2, 3-二甲基丁烷的方法，其特征在于，使异丁烷在反应区中与包括氢化钨和含有氧化铝的载体的负载型催化剂接触，由此形成包含 2, 3-二甲基丁烷的反应混合物。

2, 3-二甲基丁烷的制备特别地采用用于异丁烷复分解的催化反应。该异丁烷可以单独地或者以与一种或多种烷的混合物形式使用。优选地，该异丁烷单独地或者实质上单独地使用，且在此情形下，依据本发明的接触可以主要导致异丁烷与自身的复分解反应(即，异丁烷同素化反应或者异丁烷自身-复分解反应)。该反应中，可以以等于或高于 25%、优选地等于或高于 30%、特别地等于或高于 40%的摩尔选择性形成 2, 3-二甲基丁烷。关于 2, 3-二甲基丁烷的摩尔选择性(以%表示)通常含义为，形成的 2, 3-二甲基丁烷(2, 3diMeBu)的摩尔数与形成的所有烷的总摩尔数的比率(乘以 100)，且其可

以依据如下等式(1)来记录:

$$\text{选择性}_{2,3\text{diMeBu}} = 100 \times \frac{\text{形成的 } 2,3\text{diMeBu 的摩尔数}}{\text{形成的全部烃的总摩尔数}} \quad (1)$$

类似地,且在更加一般的模式下,关于形成的烷烃的摩尔选择性(以%表示)对应于形成的所述烷烃的摩尔数与形成的全部烃的总摩尔数的比率(乘以100)。

异丁烷也可以与一种或多种其它烃、优选一种或多种其它烷烃、更特别地一种或多种其它线性和/或支化烷烃(特别是含有1~12个碳原子、例如4~12个碳原子、尤其是4个碳原子)的混合物形式使用。所述混合物中,异丁烷可以优选为主要摩尔组分,例如代表了该混合物的50至小于100mol%、或50~99mol%。其也可以是次要摩尔组分,例如该混合物的1至小于50mol%、或5至小于50mol%。例如,能够使用异丁烷与一种或多种其它烃、特别是一种或多种其它烷烃的混合物,其具有的异丁烷比例使得在与催化剂接触之后,形成的2,3-二甲基丁烷的比例对应于期望获得具有期望辛烷值的汽车汽油的比例。由此,在异丁烷与一种或多种其它烃的混合物的情形下,依据本发明的接触可以同时导致异丁烷与自身的复分解反应(即,异丁烷自身-复分解反应)、异丁烷与另一烃的交叉复分解反应、烃与自身的复分解反应(即,烃自身-复分解反应)、和烃与另一烃的交叉复分解反应。所述反应之中,异丁烷与自身的复分解反应(即,异丁烷自身-复分解反应)可以依据本发明以对于2,3-二甲基丁烷的极高选择性进行。

异丁烷的接触在包括氢化钨和含有氧化铝的载体的负载型催化剂的存在下进行。发现在此情形下,所述催化剂显示对于2,3-二甲基丁烷的形成的极高选择性,特别是如上所述那样的选择性。该负载型催化剂可以包括,优选地,基于其上接枝有氢化钨的氧化铝的载体。由此,在此情形下,催化剂中存在的钨原子或离子可以直接键合于包含氧化铝的载体,更特别地键合于氧化铝的至少一个氧原子,特别是通过钨-氧单键(W-OAl)。

该催化剂包括可以为包含氧化铝的任意载体的载体,和更特别地其中载体表面上氧化铝可直接接近的任意载体。由此,该载体可以优选地选自氧化铝载体,其特别地整个结构中具有相同组成。其也可以选自异相氧化铝载体,其中氧化铝主要位于载体的表面。所述后一种情形下,可以将氧化物分散、沉积、负载或者接枝于固体载体上,该固体载体本身可以是更特别地选自金属或高熔点氧化物、硫化物、碳化物、氮化物和盐,以及碳、金属、开孔或

封闭中孔结构 MCM21 和 MCM22, 有机/无机杂化材料和分子筛的载体, 优选地选自硅石和金属或高熔点氧化物。

该载体的比表面积 (BET) (依据标准 ISO 9277 (1995)) 可以为选自范围  $0.1 \sim 3000 \text{m}^2/\text{g}$ 、优选  $0.1 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、优选  $0.5 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ 。

该载体可以选自氧化铝、混合氧化铝和改性氧化铝, 更特别地通过元素周期表第 15~17 族的一种或多种元素改性。元素周期表由 IUPAC 在 1991 年提出, 其中族编号 1~18, 且由 CRC Press, Inc., USA 在 "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 第 76 版 (1995-1996), David R. Lide 中出版。

该载体可以选自氧化铝。氧化铝也称作矾土, 通常理解为基本上无任意其它氧化物的氧化铝, 更特别地含有小于 2wt% 的一种或多种通常以杂质形式存在的其它氧化物。如果其含有 2wt% 或更高的一种或多种其它氧化物, 通常认可认为该氧化物为混合氧化铝, 更特别地为与至少一种氧化物混合的氧化铝的形式。

该载体优选地选自氧化铝 (或者简称矾土), 特别地选自多孔氧化铝、半多孔氧化铝、无孔氧化铝和中孔氧化铝。

由此, 该载体可以选自多孔氧化铝, 通常称作“活化氧化铝”或“过渡氧化铝”。它们通常对应于各种部分羟基化的氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。它们通常通过包括更特别地热处理 (或脱水处理) 的活化处理选自例如铝氢氧化物如三氢氧化铝、氧化铝的氢氧化物 (或者氧化铝的水合物) 和凝胶状铝氢氧化物 (或氧化铝凝胶) 的前体获得。该活化处理使得能够除去前体中含有的水, 以及部分羟基, 由此容许一些残留羟基和多孔结构保留。最后, 在使用火焰氧化铝时, 可以避免多孔结构, 且在此情形下预处理也除去羟基。多孔氧化铝的表面通常包括铝和氧原子、以及可以依据特定晶体形式混合的且可以同时存在酸性和碱性位点的羟基离子的复杂混合物。各种晶体形式主要取决于前体的选择和活化处理的条件, 如空气流或另一气体如惰性气体的使用、压力和温度, 例如  $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、优选  $200 \sim 1000^\circ\text{C}$  的温度。该载体可以是多孔氧化铝, 更特别地选自  $\gamma$ -氧化铝、 $\eta$ -氧化铝、 $\delta$ -氧化铝、 $\theta$ -氧化铝、 $\kappa$ -氧化铝、 $\rho$ -氧化铝、 $\alpha$ -氧化铝和  $\chi$ -氧化铝 ( $\kappa$ -氧化铝或  $\chi$ -氧化铝)。优选地选择  $\gamma$ -氧化铝和  $\eta$ -氧化铝之中的载体。该多孔氧化铝的比表面积 (BET) 可以为  $100 \sim 3000 \text{m}^2/\text{g}$ 、或  $100 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、优选  $300 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、更特别地  $300 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ 、特别是  $300 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ 。其也可以具有等于或小于  $1.5 \text{cm}^3/\text{g}$ 、或者等于或小于  $1 \text{cm}^3/\text{g}$ 、优选等于或小于  $0.9 \text{cm}^3/\text{g}$ 、更特别地等

于或小于  $0.6\text{cm}^3/\text{g}$  的比孔隙体积。

该载体也可以选自半多孔氧化铝。通常通过如上所述的活化处理获得，更特别地在  $600\sim 1000^\circ\text{C}$  的温度下。它们可以包括多孔氧化铝如上述那些的一种与无孔氧化铝如  $\alpha$ -氧化铝或  $\gamma$ -氧化铝的混合物，多孔氧化铝与无孔氧化铝之间的重量比可以范围为  $10/90\sim 90/10$ 、特别是  $20/80\sim 80/20$ 。

该载体也可以选自无孔氧化铝，通常公知为术语“煅烧氧化铝”或“火焰氧化铝”，且其可以是  $\alpha$ -氧化铝或  $\gamma$ -氧化铝。 $\alpha$ -氧化铝在天然状态下以名称“刚玉”存在，且可以含有比率为  $2\text{wt}\%$  或更少、优选  $1\text{wt}\%$  或更少的杂质如其它氧化物。其也可以通常通过更特别地选自烷基铝、铝盐、氧化铝的氢氧化物、三氧化铝和氧化铝的前体的热处理或煅烧来合成，特别地在高于  $1000^\circ\text{C}$ 、更特别地高于  $1100^\circ\text{C}$  的温度下。该无孔氧化铝的比表面积 (BET) 可以范围为  $0.1\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、优选为  $0.5\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、更特别地  $0.5\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 。

该载体也可以选自中孔氧化铝，其更特别地比表面积 (BET) 范围为  $100\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 。它们可以具有宽度范围为  $2\text{nm}\sim 0.05\ \mu\text{m}$  的孔隙。

该载体可以选自混合氧化铝。混合氧化铝含义通常为，以范围可以为 2 至小于  $80\%$ 、更特别地 2 至小于  $50\%$ 、特别是 2 至小于  $40\%$  或甚至 2 至小于  $30\%$  的重量比例与至少一种其它氧化物混合的氧化铝。该其它氧化铝或多种氧化物可以是选自元素周期表第 1~13 族金属和第 14 族 (除了碳) 元素的元素 (M) 的氧化物。该元素 (M) 可以选自碱金属、碱土金属、过渡金属、镧系和铜系，优选地选自硅、硼、镓、锗、钛、锆、铈、钒、铌、钽、铬、钼和钨。更特别地，该混合氧化铝可以选自无水铝酸盐、尖晶石、硅石-氧化铝和硅酸铝。

该载体也可以选自改性氧化铝，更特别地由元素周期表第 13~17 族、优选第 15~17 族、优选第 16 或 17 族的一种或多种元素改性。特别地，该氧化铝可以由硼、磷、硫、氟和/或氯改性。该载体可以更特别地选自氧化铝的超酸，或者铝的硼酸化、硼化、磷酸化、焦磷酸化、磷化、正磷酸化、磷化、亚磷酸化、硫酸化、硫化、亚硫化、氯化或氟化氧化物，优选地铝的氯化氧化物。

该载体可以是颗粒形式，其可以具有任意形状和任意尺寸。该颗粒的平均尺寸可以为  $10\text{nm}\sim 10\text{mm}$  或者  $10\text{nm}\sim 5\text{mm}$ ，优选  $20\text{nm}\sim 4\text{mm}$ 。它们可以具有球形、类球形、半球形、半类球形、圆柱形或立方体形，或环形、珠粒、圆盘或颗粒形，或是填充材料的形式如蒸馏塔中使用的那些，如美国专利 US 4

242 530 中所述。

该负载型催化剂包括氢化钨和含有优选地氢化钨接枝于其上的氧化铝的载体。钨的氧化态范围可以为 2~6, 优选 4~6。该负载型催化剂中存在的钨原子(或离子)可以更特别地通过至少一个单键键合于载体, 以及更特别地通过单键(W-H)键合于一个或多个氢原子, 且任选更特别地通过单个或多个碳-钨键键合于一个或多个烃基 R。键合于钨的氢原子的数目可以为 1~5, 优选 1~4, 更特别地 1~3。接枝于载体的氢化钨通常含义为, 钨原子通过至少一个单键键合于载体, 更特别地例如通过至少一个单键(W-OAl)键合于氧化铝的至少一个氧原子。钨也可以键合于一个或多个烃基 R, 更特别地通过一个或多个碳-钨单键、双键或三键。基团 R 可以选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、新戊基、烯丙基、亚新戊基、次烯丙基、次新戊基和新甲硅烷基。钨也可以与一种或多种烃配体、特别是芳族配体, 和/或与一种或多种羰基配体络合。

该负载型催化剂为如上所述的氢化钨, 其也可以包括一种或多种配体, 如“辅助”配体, 优选地包括至少一个氧原子和/或至少一个氮原子。配体可以相同可以不同, 且可以优选地选自氧代、烷基氧代、芳基氧代、烷芳基氧代、氮化、亚酰胺和酰氨基配体。氧代、烷基氧代、芳基氧代、烷芳基氧代、氮化、亚酰胺和酰氨基配体分别通常含义为:

- 二价氧代基团, 具有通式=O
- 单价烷基氧代、芳基氧代或芳烷基氧代, 具有通式-OR'
- 三价氮化基团, 具有通式=N
- 二价亚酰胺基团, 具有通式=R', 和
- 单价酰胺基团, 具有通式-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>,

式中, O 表示氧原子, R' 表示氢原子或单价烃基、线性或支化、饱和或不饱和, 更特别地分别选自对于烷基氧代配体优选 C1~C10 的烷基、对于芳基氧代基团优选 C6~C12 的芳基、和对于芳烷基氧代配体优选 C7~C14 芳烷基, N 表示氮原子, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 表示氢原子或单价烃基, 线性或支化、饱和或不饱和, 更特别地选自优选 C1~C10 的烷基、C6~C12 的芳基、和 C7~C14 芳烷基, 且 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 相同或不同, 表示氢原子或单价烃基, 线性或支化、饱和或不饱和, 更特别地选自优选 C1~C10 的烷基、优选 C6~C12 的芳基、和优选 C7~C14 芳烷基。

该催化剂通常在红外光谱中显示对于(W-H)键的一个或多个吸收带, 该

吸收带的频率可以依据钨的配位层变化，且可以取决于钨与载体和与任选地烷基 R 和其它氢原子的键数。由此，例如，在  $1903$  和  $1804\text{cm}^{-1}$  发现至少两个吸收带，在将相同钨原子连接于氧原子（自身连接于铝原子）的 (W-OAl) 键的环境下认为对于 (W-H) 键特定的吸收带，更特别地在  $\alpha$ -氧化铝或  $\gamma$ -氧化铝。也能够通过质子 NMR 在  $500\text{MHz}$  下表征催化剂中 (W-H) 键，其中氢化钨的化学位移值 ( $\delta_{\text{W-H}}$ ) 可以不同且取决于钨的配位层和钨与载体和任选地与烷基 R 的键数。一些典型情形下，其可以等于  $0.6\text{ppm}$  (每百万的份数)。

作为实例，该催化剂及其制备更特别地描述于国际专利申请 WO 2004/089541。该催化剂制备可以包括如下步骤：

(1) 在空气或氧气下煅烧包含氧化铝例如  $\alpha$ -或  $\gamma$ -氧化铝的载体的步骤，更特别地煅烧  $1\sim 24$  小时，优选地在  $200\sim 1000^\circ\text{C}$ 、特别是  $300\sim 700^\circ\text{C}$  的温度下，随后是包括脱羟基化的步骤，例如在惰性气体的气氛下或真空下，更特别地进行  $1\sim 4$  小时，优选地在  $200\sim 1000^\circ\text{C}$ 、特别是  $300\sim 700^\circ\text{C}$  的温度下，

(2) 将钨的有机金属前体 (Pr) 分散和接枝在基于氧化铝的载体之上的步骤，该前体中钨可以键合或者络合于至少一种烃配体，由此形成接枝于载体之上的钨烃化合物或络合物，随后

(3) 使前述化合物或络合物氢解的步骤，由此形成接枝于载体之上的氢化钨。

该制备 2,3-二甲基丁烷的方法包括，使异丁烷与包括氢化钨和含有氧化铝的载体的负载型催化剂接触。该接触可以以各种方式进行，更特别地在  $50\sim 600^\circ\text{C}$ 、优选  $70\sim 550^\circ\text{C}$ 、特别是  $100\sim 500^\circ\text{C}$  的温度下。其也可以在范围为  $0.01\sim 100\text{MPa}$ 、优选  $0.1\sim 50\text{MPa}$ 、特别是  $0.1\sim 30\text{MPa}$  的总绝对压力下进行。

该接触也可以在液体或气态惰性试剂的存在下进行，特别是惰性气体如氮气、氦气或氩气。可以有利地在氢或者“原位”形成氢的试剂（如特别地选自环己烷、十氢萘和四氢萘的环状烃）的存在下进行。该接触期间存在的氢可以起到活化或再生催化剂的试剂的作用。例如，该接触中可以使用氢气分压选自宽范围的氢气，优选  $0.1\text{kPa}\sim 50\text{MPa}$ ，特别是  $1\text{kPa}\sim 1\text{MPa}$ ，或者  $0.01\sim 50\text{MPa}$ ，特别是  $0.1\sim 20\text{MPa}$ 。

另外，可以以异丁烷和催化剂的数量使得异丁烷与催化剂的钨的摩尔比选自宽范围（例如  $1\sim 10^7$ 、优选  $2\sim 10^5$ 、特别是  $5\sim 10^4$ ），进行该接触。也可

以在含有催化剂的且优选地往其中以可以选自极宽范围(例如  $0.01 \sim 10^5$  或  $1 \sim 10^5$ 、或是  $5 \sim 10^5$ 、或者  $0.01 \sim 10^3$ 、优选  $0.1 \sim 5 \times 10^2$ 、或者更特别地  $0.5 \sim 10^3$ )的、每摩尔催化剂的钨和每分钟引入异丁烷的摩尔速率连续引入异丁烷的反应器中,进行该接触。

在反应区中进行该接触,由此形成基本上包括 2,3-二甲基丁烷和通常乙烷(优选占主要比例)以及任选地未反应的异丁烷的反应混合物。该反应混合物也可以包括较低比例的乙烷、丙烷和其它更重的烷烃,通常为 C5+烷烃(即包含至少 5 个碳原子)、更特别地 C5~C8 烷烃,如异戊烷和线性和/或支化己烷、庚烷和辛烷。另一方面,也可以将乙烷和丙烷从反应区中分离和隔离,并任选地进行其它操作,如裂化以制备烯烃。另外,其它更重的烷烃,更特别地 C5~C8 烷烃,特别是线性和/或支化己烷、庚烷和辛烷,同样可以从反应区中分离和隔离并优选地且直接地用作具有高辛烷值的添加剂用于汽油(例如,用于汽车),或者保持在与 2,3-二甲基丁烷的混合物中并用作具有高辛烷值的添加剂混合物用于汽油(例如,用于汽车)。除去气态产物例如甲烷、乙烷和丙烷之后,整个(通常为液体)反应混合物也可以直接用作混合组分用于制造汽油(例如,用于汽车)。

各种方法可以用于进行该接触并改进该方法的产率。该接触可以间歇地或者优选连续地进行。可以在气相中、或者在混合气/液相中、或在液相中、或是在超临界相中,在适于所选相的反应区中进行。由此,该接触可以在气相或者混合气/液相中进行,通过使气态异丁烷在催化剂之上接触并形成气态形式或液体形式的 2,3-二甲基丁烷。该接触也可以在液相中或者超临界相中进行,通过使用具有悬浮的催化剂的液体异丁烷。

该接触可以在包括静态反应器、循环反应器或在动态连续流反应器中进行。静态反应器中,该反应器可以含有固定数量的异丁烷和催化剂,例如引入整个反应循环。循环反应器中,优选地使反应混合物中至少一种组分、优选未反应的异丁烷和/或形成的 2,3-二甲基丁烷循环。动态连续流反应器中,可以更特别地使液体或气态异丁烷从包含催化剂的床中通过。

实际上,该接触可以在包括选自管式(或多管式)反应器、蒸馏塔反应器、淤浆反应器、流化床反应器、机械搅拌床反应器、流化且机械搅拌床反应器、固定床反应器和循环床反应器的反应器。可以将通常为颗粒形式的催化剂排列在管式(或多管式)反应器的管内。由此,优选地连续引入管中的异丁烷可以以流的形式从中通过并由此与催化剂接触,由此形成反应混合物。也可以

将催化剂排列在蒸馏塔反应器之内，其中该催化剂优选为同时起到催化剂和蒸馏填料(即，用于同时具有蒸馏功能和催化剂功能的蒸馏塔的填料：例如环形物、鞍状物、颗粒、片状物、管状物、螺旋形物、装入袋中的，如美国专利 US 4 242 530 中所述)的蒸馏塔的组分。该催化剂也可以形成流化和/或机械搅拌床反应器、固定床反应器、或循环床反应器的床。该催化剂可以用于一个所述床中，任选地以与至少一种惰性固体试剂的混合物形式，优选地选自硅石、氧化铝、硅石-氧化铝和硅酸铝。异丁烷可以优选地连续引入一个所述反应器中，并通常以气态或液体流形式优选地连续通入或循环到管中或者通过含有该催化剂的所述反应器的床或蒸馏填料。为了促进反应朝向 2,3-二甲基丁烷的最佳生产发展，可以有利地通过优选地连续排出反应混合物的一种或多种组分、优选 2,3-二甲基丁烷，进行该方法。

反应区中由此形成的反应混合物可以进行处理以从所述反应混合物中分离和回收 2,3-二甲基丁烷。也可以将通常包含 2,3-二甲基丁烷和乙烷以及未反应的异丁烷的反应混合物进行处理，用于从所述反应混合物中分离未反应的异丁烷，同时优选地将由此分离的未反应的异丁烷返回到反应区。更具体地，可以将包含 2,3-二甲基丁烷和通常乙烷以及任选地未反应的异丁烷的反应混合物从反应区中分离，并优选地进行一个或多个分馏操作，更特别地选自蒸馏或液/气相的改变，由此分离和回收 2,3-二甲基丁烷和任选地未反应的异丁烷(优选地将其返回到反应区)。

基本上包括 2,3-二甲基丁烷和通常乙烷(特别是占主要比例)以及任选地未反应的异丁烷的反应混合物，也可以包括较低比例甲烷、丙烷和其它更重的烷烃，通常为 C5+ 烷烃、更特别地 C5~C8 烷烃，如异戊烷，线性和/或优选支化己烷、庚烷和辛烷。由此，该方法可以包括分离并隔离 2,3-二甲基丁烷和任选地反应混合物的一种或多种其它组分，单独地或者混合物形式。该分离可以以各种方式，间歇地或者优选连续地进行。其可以包括反应混合物的相同或不同类型的一种或多种分馏，且优选地选自：

- 通过物理状态改变的分馏，优选地通过气/液相的改变，特别地通过蒸馏和/或冷凝或部分冷凝，例如通过蒸馏/冷凝塔或塔反应器的方式，
- 通过分子过滤的分馏，优选地通过半-渗透和选择性膜的方式，
- 通过吸附的分馏，优选地通过分子筛或任意其它吸附剂的方式，
- 通过吸收的分馏，优选地通过吸收油的方式，
- 通过低温膨胀的分馏，优选地通过膨胀涡轮的方式，

- 通过压缩的分馏，优选地通过气体压缩机的方式。

这些分馏之中，优选通过物理状态改变的分馏，优选地通过气/液相的改变，特别地通过蒸馏和/或冷凝或部分冷凝，特别是通过一个或多个蒸馏/冷凝塔或塔反应器的方式。

该方法可以有利地包括将包含 2, 3-二甲基丁烷的 C5+烷烃、更特别地 C5 ~ C8 烷烃(例如，线性和/或优选支化戊烷、己烷、庚烷和辛烷)作为单一组分从反应混合物中分离和隔离，由此优选地用于将所述单一组分与汽油混合，特别地用于提高汽油辛烷值，或者将所述单一组分用作汽油混合原料。

本发明还涉及前述包含 2, 3-二甲基丁烷的单一组分的用途，用于将其与汽油混合、优选地用于提高汽油辛烷值。还涉及所述包含 2, 3-二甲基丁烷的单一组分的用途，用作汽油混合原料。

该方法也可以有利地包括将包含 2, 3-二甲基丁烷的 C5+烷烃、更特别地 C5 ~ C8 烷烃作为单一组分从反应混合物中分离，随后从所述单一组分中分离和隔离至少一种含 2, 3-二甲基丁烷的分离馏分，由此优选地用于将所述至少一种分离馏分与汽油混合，优选地用于提高汽油辛烷值，或者将所述至少一种分离馏分作为汽油混合原料。

本发明还涉及前述包含 2, 3-二甲基丁烷的至少一种分离馏分的用途，用于将其与汽油混合、优选地用于提高汽油辛烷值。也涉及所述包含 2, 3-二甲基丁烷的分离馏分的用途，作为汽油混合原料。

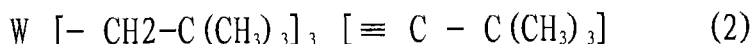
本发明方法对于制备 2, 3-二甲基丁烷来时也是特别有利的，即在单一(反应)步骤中且具有较高特异性。

下列实施例阐述了本发明。

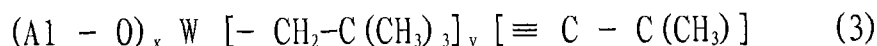
实施例 1: 制备包含接枝到基于氧化铝的载体之上的氢化钨的催化剂

使 2.5g 比表面积(BET)为  $100\text{m}^2/\text{g}$  且含有 94.95wt%氧化铝和 5wt%水的  $\gamma$ -氧化铝(Aeroxide® Alu C) (Degussa, Germany 销售), 在干燥空气流下  $500^\circ\text{C}$  下进行煅烧处理 15 小时, 随后在  $10^{-2}\text{Pa}$  的绝对压力下、 $500^\circ\text{C}$  下进行脱羟基处理 15 小时。由此处理过的氧化铝在红外光谱中显示分别在  $3774$ 、 $3727$  和  $3683\text{cm}^{-1}$  下的三个吸收带, 其为残留(A10-H)键的特征峰。

第一步中, 将 1.8g 先前制得的氧化铝分离并在氩气气氛下引入  $25^\circ\text{C}$  的玻璃反应器中, 其上装有磁力搅拌棒。随后往反应器中引入 305mg 作为催化剂前体(Pr)的三(新戊基)次新戊基钨, 其对应于通式(2):



将反应器加热到 66°C 并将由此制得的混合物在干燥状态下搅拌 4 小时。这段时间结果之后，将反应器冷却到 25°C，然后将固体混合物在 25°C 下用正戊烷清洗。将这样清洗过的固体化合物真空干燥，随后在氩气下隔离由此获得接枝到氧化铝之上的有机金属钨化合物，其含有 4.2wt% 钨且对应于通式 (3)：



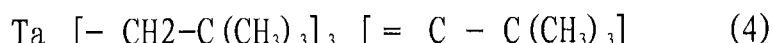
其中， $x = 1$  且  $y = 2$ 。

将 500mg 如上获得的接枝型有机金属钨化合物至于容积为 500ml 的玻璃反应器中，用于通过与氢气接触进行的氢解处理，在 73kPa 的绝对氢压下，150°C 下，进行 15 小时。这段时间结束之后，将反应器冷却到 25°C，并在氩气下和大气压下获得和隔离包含接枝于氧化铝之上的氢化钨的催化剂 (W-H/Al)。该催化剂含有 4.2wt% 钨且在红外光谱下显示分别在 1903 和 1804 $\text{cm}^{-1}$  下的两个吸收带，其为接枝于氧化铝之上的 (W-H) 键的特征峰。另外，其在 500MHz 下核磁共振 ( $^1\text{H-NMR}$  固体) 中显示的氢化钨的化学位移值 ( $\delta_{\text{W-H}}$ ) 为 0.6ppm (每百万的份数)。

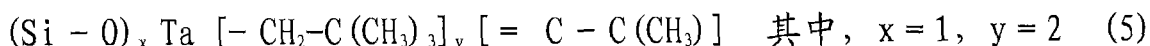
实施例 2 (对比)：制备包含接枝到基于硅石的载体之上的氢化钽的催化剂

使 1.8g 比表面积 (BET) 为 200 $\text{m}^2/\text{g}$  的硅石 (Degussa (Germany) 以商品名 "Aerosil 200"® 销售)，在 10 $^{-2}$ Pa 的绝对压力下、500°C 下进行脱羟基处理 15 小时。由此获得在红外光谱中显示在 3747 $\text{cm}^{-1}$  下的吸收带 (其为残留 (SiO-H) 键的特征峰) 的硅石。

将 1.4g 如上制得的硅石在氩气气氛下引入 25°C 的玻璃反应器中。随后往反应器中引入数量为 15ml 的含 270mg 作为催化剂前体 (Pr) 的三(新戊基)次新戊基钽的正戊烷，其对应于通式 (4)：



将由此获得的混合物保持在 25°C 下 2 小时，由此获得接枝到硅石之上的有机金属钽化合物。这段时间结果之后，通过在 25°C 下用正戊烷清洗，除去过量的未反应的前体 (Pr)。将由此接枝的有机金属钽化合物真空干燥。其含有 5.2wt% 钽且对应于通式 (5) 和 (6)：



和

其中  $x = 2$ ,  $y = 1$  (6)。

将由此制得的接枝到硅石之上的有机金属钽化合物通过与氢气接触进行氢解处理, 在 73kPa 的绝对氢压下, 150°C 下进行 15 小时。这段时间结束之后, 获得包含接枝于硅石之上的氢化钽的催化剂 (Ta-H/Si) 并在氩气下隔离。其含有 5.2wt% 钽且在红外光谱下显示在  $1830\text{cm}^{-1}$  下的吸收带, 其为接枝于硅石之上的 (Ta-H) 键的特征峰。

### 实施例 3: 制备 2, 3-二甲基丁烷

以如下方式进行 2, 3-二甲基丁烷的制备。将异丁烷以 4ml/min 的速率连续引入, 在 0.1MPa 的总绝对压力下, 通过容积为 5ml、加热到 150°C 且含有 500mg 包括接枝到氧化铝之上的氢化钨 (W-H/Al) 的催化剂 (实施例 1 中制得的) 的反应器。

观察到, 通过接触形成的反应混合物主要含有来自在催化剂 (W-H/Al) 的存在下异丁烷同素化反应的 2, 3-二甲基丁烷和乙烷, 依据如下主要等式 (7):



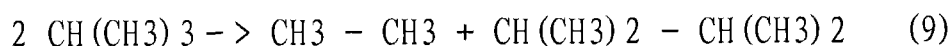
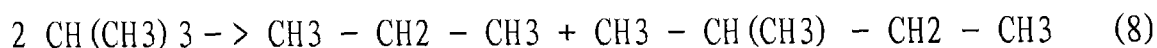
在形成的反应混合物中, 还发现了少量的甲烷、丙烷、异戊烷和其它烷烃, 特别是 C5+ 烷烃, 如 C5~C8 烷烃, 即线性和支化戊烷、己烷、庚烷和辛烷。

测量了在形成 2, 3-二甲基丁烷方面的摩尔选择性, 其更特别地等于 41.2% (600 分钟反应之后), 和形成的其它烷烃的摩尔选择性 (参见下表 1)。

### 实施例 4 (对比): 制备 2, 3-二甲基丁烷

实际上采用与实施例 3 中相同的工序, 除了使用 330mg 实施例 2 (对比) 中制得的包含接枝到硅石之上氢化钽的催化剂 (Ta-H/Si) 代替 500mg 催化剂 (W-H/Al)。

观察到, 通过接触形成的反应混合物主要含有异戊烷和乙烷, 以及少量的丙烷、2, 3-二甲基丁烷、乙烷和其它烷烃。在包含接枝到硅石之上氢化钽的催化剂 (Ta-H/Si) 的存在下异丁烷的同素化反应可以书写为依据如下主要等式 (8) 和 (9):



出于对比目的, 测量了在形成 2, 3-二甲基丁烷方面的摩尔选择性, 其更

特别地等于 15.5% (600 分钟反应之后), 和形成的其它烷烃的摩尔选择性 (参见下表 1)。

分析表 1 时注意到, 依据本发明的实施例 3 的反应中, 对于 2,3-二甲基丁烷的摩尔选择性为 41% 等级, 通式在实施例 4 (对比) 的反应中其仅为 15% 等级。

现有技术中已知在金属氢化物催化剂的存在下进行的烷烃 (直链以及支链) 复分解反应主要产生作为主要反应产物的线性烷烃。另外, 基于现有技术, 预期烷烃复分解的反应产物主要为碳数目比初始烷烃紧接地小一个和紧接地大一个的烷烃。表 1 中所示结果是令人吃惊的, 因为异丁烷复分解反应应当导致主要形成比异丁烷紧接地更低和更高的烷烃, 即分别为 C3 和 C5 烷烃, 如对比实施例 4 所示。令人吃惊的是, 在依据本发明的实施例 3 中, 主要获得 C2 和 C6 烷烃, 特别是具有高特异性的 2,3-二甲基丁烷。

表 1: 实施例 3 和 4 (对比) 中获得的各种烷烃的摩尔选择性 (%) (对于 100 摩尔形成的所有烃), 600 和 2500min 反应之后。

摩尔选择性 (%)	W-H/Al (实施例 3)		Ta-H/Si (对比实施例 4)	
	600min 之后	2500min 之后	600min 之后	2500min 之后
CH <sub>4</sub>	2.6	1.4	8.4	7.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	40.5	40.8	27.5	28.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.7	4.8	16.1	14.6
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5.9	5.3	23.1	21.1
全部异戊烷	5.8	5.2	22.3	19.6
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 全部	41.6	42.4	17.8	18.5
2,3-二甲基丁烷	41.2	41.3	15.5	15.8
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.8	1.0	4.2	4.0
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.6	1.0	1.2	1.3