



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105597630 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201610056971. 7

B01J 31/26(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 05

(30) 优先权数据

13/396, 121 2012. 02. 14 US

(62) 分案原申请数据

201380009322. 6 2013. 02. 05

(71) 申请人 雪佛龙美国公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 H-K·C·蒂姆肯 S·S·希利

S·S·温特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王翊钧

(51) Int. Cl.

B01J 8/00(2006. 01)

A62D 3/35(2007. 01)

B01J 19/00(2006. 01)

B01J 31/02(2006. 01)

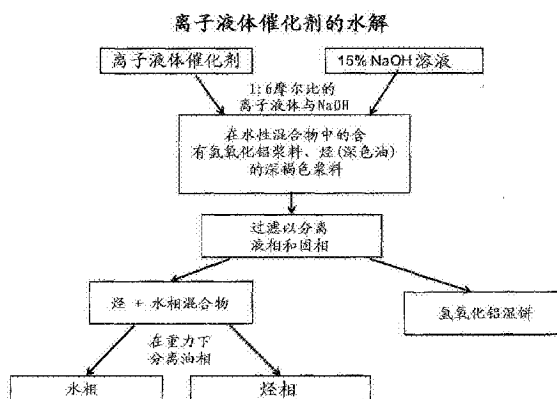
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

为处置水解用过的离子液体催化剂

(57) 摘要

本发明提供为处置调制用过的催化剂的方法和装置,包括:a. 水解包含无水金属卤化物的用过的离子液体催化剂以生成水解产物;和b. 将所述水解产物分离成液相和固相;其中所述液相包含不与水反应的水相和烃相;且其中所述固相包含所述水解产物的固体部分,其不与水反应。将容器用于所述水解且将分离器用于所述分离。



1. 为安全处置调制用过的离子液体催化剂的方法,包括:  
在-20℃至90℃的温度下用碱性溶液水解包含无水金属卤化物的用过的离子液体催化剂以生成水解产物,放出卤化氢气体且将所述卤化氢气体溶解于所述碱性溶液中。
2. 权利要求1的方法,其中所述用过的离子液体催化剂是氯铝酸盐。
3. 权利要求2的方法,其中所述用过的离子液体催化剂选自烷基取代的吡啶鎓氯铝酸盐、烷基取代的咪唑鎓氯铝酸盐、季胺氯铝酸盐、三烷基胺氯化氢氯铝酸盐、烷基吡啶氯化氢氯铝酸盐及其混合物。
4. 权利要求1的方法,其中所述无水金属卤化物选自AlCl<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub>、GaBr<sub>3</sub>、InCl<sub>3</sub>、InBr<sub>3</sub>及其混合物。
5. 权利要求1的方法,其中所述水解用包含选自LiOH、NaOH、KOH、CsOH、RbOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>OH、Ba(OH)<sub>2</sub>及其混合物的碱的碱性溶液进行。
6. 权利要求1的方法,其中将不到全部饲料的所述用过的离子液体催化剂从烃类转化工艺设备中除去以使得所述烃类转化工艺设备连续地操作。
7. 权利要求1的方法,其中所述用过的离子液体催化剂包含混合聚合物。
8. 权利要求1的方法,另外包括将不与水反应的水相与烃相分离。
9. 权利要求1的方法,其中卤化氢气体在水解期间放出,并且卤化氢气体溶解于用于水解的碱性溶液中且被中和。
10. 权利要求1的方法,其中通过将所述用过的离子液体催化剂加到水解容器中,同时将所述水解产物从所述水解容器中取出而连续地进行所述水解。
11. 权利要求1的方法,另外包括将所述碱性溶液的pH调节至用于处置的目标pH。
12. 权利要求11的方法,其中所述用于处置的目标pH是4至10。
13. 权利要求11的方法,其中所述用于处置的目标pH是5至9。
14. 权利要求1的方法,其中所述用过的离子液体催化剂和所述碱性溶液以0.5:1至1:20的用过的离子液体催化剂与碱的摩尔比混合在一起。
15. 权利要求1的方法,其中将水解产物送到无危险的流出废物处理设施。
16. 为安全处置调制用过的催化剂的装置,包括经配置来进行权利要求1的方法的容器。

## 为处置水解用过的离子液体催化剂

[0001] 本申请是申请日为2013年2月5日、申请号为201380009322.6、发明名称为“为处置水解用过的离子液体催化剂”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本申请涉及为处置调制用过的离子液体催化剂的方法和装置。

[0003] 背景

[0004] 离子液体催化剂在使用之后必须安全地处置。在不处理的情况下，它们可与水高度反应且对于处理或处置不安全。

[0005] 概述

[0006] 本申请提供为处置调制用过的催化剂的方法和装置，包括：

[0007] a. 水解包含无水金属卤化物的用过的离子液体催化剂以生成水解产物；和

[0008] b. 将所述水解产物分离成液相和固相；其中所述液相包含不与水反应的水相和烃相；且其中所述固相包含所述水解产物的固体部分，其不与水反应。所述装置包括用于水解所述用过的离子液体催化剂的容器和分离器。

[0009] 附图简述

[0010] 图1为用于水解离子液体催化剂的一个实施方案的流程图的图形。

[0011] 发明详述

[0012] 含有无水金属卤化物的用过的离子液体催化剂通过水解用过的离子液体催化剂，接着分离来处理以便安全且经济地处置，这生成不与水反应的水相、烃相和固相。

[0013] 在通过该方法处理之前，该用过的催化剂与水反应且不适合通过通常的方法处置。“与水反应”是指组合物将与水分剧烈反应，有时导致毒气释放、爆炸或燃烧。与水反应的物质因为它们经历与水的化学反应而是危险的。该反应可释放提供有毒健康危害的气体。另外，当水接触所述材料时产生的热常足以使混合物自发燃烧或爆炸。

[0014] 离子液体催化剂

[0015] 包含无水金属卤化物的离子液体催化剂对于催化烃类转化工艺非常有效。烃类转化工艺的实例有链烷烃烷基化、烯烃二聚、烯烃低聚、同时发生的烷基化和低聚、异构化和芳族烷基化。烃类转化工艺可以是一种用于制造汽油、中间馏份、基础油或石化组分的工艺。

[0016] 包含无水金属卤化物的离子液体催化剂由形成配合物的至少两种组分组成。所述离子液体催化剂的第一组分包含提供给催化剂路易斯酸功能性的无水金属卤化物。所述金属卤化物选自13族金属的化合物，包括无水卤化铝、烷基卤化铝、卤化镓和烷基卤化镓。具体的金属卤化物如 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{GaBr}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{InBr}_3$ 及其混合物可用于所述用过的离子液体催化剂中。出版日期为2007年6月22日的国际纯化学与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的周期表用于定义13族金属。

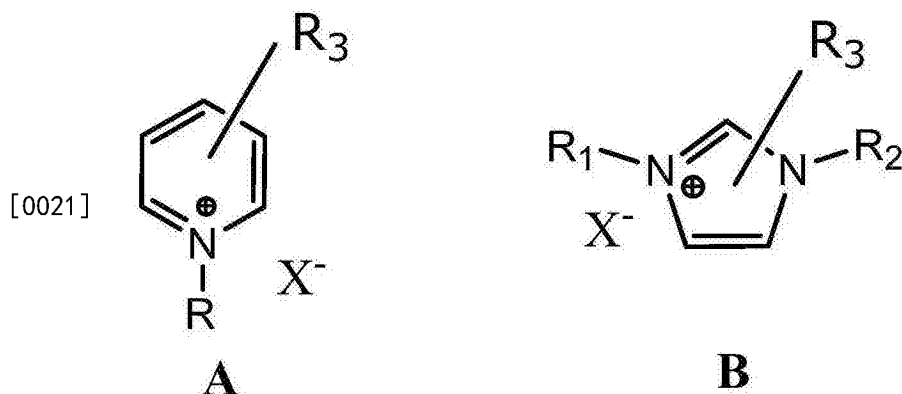
[0017] 为了维持所述含有无水金属卤化物的离子液体催化剂的催化活性，将所述金属卤化物保持在无水条件下。无水金属卤化物与水反应，这意味着所述无水金属卤化物与在大

气中、在烃进料中或在水中的水分反应。与水分的反应趋于非常剧烈且产生有毒的卤化氢气体且所述反应将所述金属卤化物的一部分或全部转化成金属氢氧化物和水合金属卤化物。

[0018] 构成所述离子液体催化剂的第二组分为有机盐或盐混合物。这些盐可由通式 $Q^+A^-$ 表征,其中 $Q^+$ 为铵、磷鎓、硼鎓、碘鎓或铯阳离子且 $A^-$ 为负电性离子,如 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $BCl_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $TaF_6^-$ 、 $CuCl_2^-$ 、 $FeCl_3^-$ 、 $HSO_3^-$ 、 $RSO_3^-$ 、 $SO_3CF_3^-$ 、烷基-芳基磺酸根和苯磺酸根(例如3-硫代三氧基苯基(sulfur trioxyphenyl))。在一个实施方案中,所述第二组分选自具有含有一个或多个具有约1-约12个碳原子的烷基部分的季铵卤化物,诸如盐酸三甲胺、卤化甲基三丁基铵;被取代的杂环卤化铵化合物,如烃基取代的吡啶鎓卤化物,例如卤化1-丁基吡啶鎓、卤化苄基吡啶鎓,或烃基取代的咪唑鎓卤化物,例如氯化1-乙基-3-甲基-咪唑鎓。

[0019] 在一个实施方案中,构成所述离子液体催化剂的第二组分为本质上吸湿且具有从周围环境吸引并固持水分子的倾向的有机盐。在这些离子液体催化剂的情况下,为了维持离子液体催化剂的完整性及其催化性能,在催化剂合成之前将无水金属卤化物和有机盐两者充分干燥,且在催化反应期间维持无水分的条件。

[0020] 在一个实施方案中,所述离子液体催化剂选自烃基取代的吡啶鎓氯铝酸盐、烃基取代的咪唑鎓氯铝酸盐、季胺氯铝酸盐、三烷基胺氯化氢氯铝酸盐、烷基吡啶氯化氢氯铝酸盐及其混合物。例如,所述用过的离子液体催化剂可为酸性卤铝酸盐离子液体,诸如通式分别为A和B的烷基取代的吡啶鎓氯铝酸盐或烷基取代的咪唑鎓氯铝酸盐。



[0022] 在所述式A和B中: $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 为H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基, $X$ 为氯铝酸根。在一个实施方案中, $X$ 为 $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 或 $Al_3Cl_{10}^-$ 。在所述式A和B中, $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 可相同或者可不同。在一个实施方案中,所述离子液体催化剂为N-丁基吡啶鎓七氯二铝酸盐 $[NBuPy^+][Al_2Cl_7^-]$ 。在一个实施方案中,所述用过的离子液体催化剂为1-乙基-3-甲基咪唑鎓七氯二铝酸盐 $[emim^+][Al_2Cl_7^-]$ 。

[0023] 用过的离子液体催化剂

[0024] 在所述离子液体催化剂已经用于催化烃类转化工艺之后,其变得失活,或不再需要用于进一步的烃转化。我们将该催化剂称为用过的离子液体催化剂。

[0025] 在一个实施方案中,所述用过的离子液体催化剂包含选自烷基-吡啶鎓、烷基-咪唑鎓或其混合物的阳离子。在另一实施方案中,所述用过的离子液体催化剂可具有通式 $RR'R''N^+H^+Al_2Cl_7^-$ ,其中N为含氮的基团,且其中 $RR'$ 和 $R''$ 为含有1-12个碳的烷基,且其中 $RR'$ 和

R”可相同或者可不同。

[0026] 在一个实施方案中,所述用过的离子液体催化剂为来自烃类转化工艺的全部馈料。在另一实施方案中,所述用过的离子液体催化剂为来自烃类转化工艺的催化剂的全部馈料的一部分。在一个实施方案中,将不到用过的离子液体催化剂的全部馈料从烃转化反应器或工艺设备中除去,以使得烃转化反应器或工艺设备连续地操作。所述用过的离子液体催化剂可从所述工艺设备中收回且也可被称为废离子液体催化剂。例如,所述用过的离子液体催化剂可占在所述烃类转化工艺设备中的催化剂全部馈料的小于20重量%、小于15重量%、小于10重量%、小于5重量%或小于1重量%。通过除去不到所述催化剂的全部馈料,所述烃类转化工艺可在逐渐除去并加入新鲜或再活化的离子液体催化剂而不阻塞或破坏所述工艺的情况下连续地操作。

#### [0027] 残余烃或混合聚合物

[0028] 在一个实施方案中,所述用过的离子液体催化剂另外包含残余烃或混合聚合物。残余烃或混合聚合物可在所述烃类转化工艺期间形成并积聚在所述用过的离子液体催化剂中。术语混合聚合物最初由Pines和Ipatieff使用,以区分这些聚合分子与其他聚合物。与作为由较小分子的重复单元通过受控或半受控聚合形成的化合物的其他聚合物不同,“混合聚合物”为由两种或多种反应单元通过包括聚合、烷基化、环化、加成、消除和氢负离子转移反应的同时发生的酸催化转化不对称地形成的“伪-聚合”化合物。因此,所生成的“伪-聚合”可包括具有不同结构和取代型式的许多化合物。因此,“混合聚合物”的骨架结构从非常简单的线性分子到非常复杂的多环特征分子变动。在混合聚合物中的可能聚合物的一些实例由Miron等(*Journal of Chemical and Engineering Data*,1963)和Pines(*Chem. Tech.*,1982)报道。混合聚合物还在炼油工业中通常由于它们的微红-琥珀色而称为“红油”或由于它们在催化剂相中的高吸收量而称为“酸溶性油”,其中链烷烃产物和具有低含烯度和低官能度的烃通常不混溶于该催化剂相中。在本申请中,术语“混合聚合物”还包括ASOs(酸溶性油)、红油和C<sub>12</sub>+烷基化物。残余烃可为来自所述烃类转化工艺的未反应的起始材料或来自所述烃类转化工艺的未单独收集的产物。

[0029] 处置用过的离子液体催化剂的一种方法是焚烧。焚烧不仅是一种昂贵的处置选择,而且所述用过的离子液体催化剂的与水反应的性质使得难以焚烧。因为所述用过的离子液体催化剂在焚烧步骤期间暴露于水分,所以其可产生可损坏焚烧设备的有毒且腐蚀性气体和腐蚀性材料。因此,对于用过的离子液体催化剂需要更安全且更成本有效的处置方法。我们已经发现废离子液体催化剂可通过受控水解转化成环境友好的材料且可以成本有效的方式处置。

#### [0030] 水解

[0031] 所述用过的离子液体用水或用碱性溶液水解。可谨慎地选择水解条件以使得反应热受控且在所述水解期间形成的危险气体被水解溶液介质捕集。在一个实施方案中,所述水解使用包含水和碱的碱性溶液,所述碱的强度足以中和由所述用过的离子液体催化剂和水形成的酸。在一个实施方案中,可用于所述水解的碱为完全水解并形成具有10以上的pH的碱性溶液的碱。碱的实例包括LiOH、NaOH、KOH、CsOH、RbOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>OH、Ba(OH)<sub>2</sub>及其混合物。在一个实施方案中,所述碱的阳离子为碱金属、碱土金属或氢氧化铵。在另一实施方案中,所述水解容器容纳包含选自LiOH、NaOH、KOH、CsOH、RbOH、Mg

(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>OH、Ba(OH)<sub>2</sub>及其混合物的碱的碱性溶液。

[0032] 所述碱性溶液根据所使用的碱的溶解度和强度而可含有1重量%-60重量%的碱、5重量%-30重量%的碱、8重量%-25重量%的碱或10重量%-20重量%的碱。

[0033] 在一个实施方案中,所述用过的离子液体催化剂和碱性溶液可以0.5:1至1:20、1:1至1:15或1:1至1:10的用过的离子液体催化剂与碱的摩尔比混合在一起。进行所述水解的温度为-20℃至90℃。进行所述水解的压力为80-2500kPa。在一个实施方案中,所述水解在环境温度和压力下进行。在一个实施方案中,所述水解在小于一周内、小于50小时内发生,且在一些实施方案中,其可在小于10小时或小于1小时内发生。在一个实施方案中,所述水解在1分钟和60分钟之间、在10分钟和45分钟之间或在15分钟和40分钟之间发生。在一个实施方案中,所述水解通过将用过的离子液体催化剂加到所述水解容器中,同时取出水解产物而连续地进行。用过的离子液体催化剂和水溶液的混合物在连续设备的水解容器中的停留时间可为10分钟-10小时。

[0034] 在一个实施方案中,可谨慎地控制所述水解反应以控制反应温度和压力。为了控制与所述水解相关的放热量,可以调节离子液体向水解溶液介质的进料速率。可加入冷却盘管以控制水解温度并使典型为水的水解介质的蒸发最少化。在一些实施方案中,需要将所述水解温度控制到小于90℃、小于70℃或小于50℃。

[0035] 所述水解可在有或没有搅拌的情况下或在再循环经过泵的情况下进行。在一个实施方案中,将所述用过的离子液体催化剂缓慢加到所述碱性溶液中。缓慢加入所述用过的离子液体催化剂可帮助控制所述水解温度。所述水解可连续地、半连续地或分批地进行。

[0036] 在一个实施方案中,用于所述水解的容器由金属、塑料、树脂或玻璃制造。所述容器可通过任何合适方法如搅拌或经泵围绕所述容器再循环来搅拌或混合。在一个实施方案中,所述容器设计成给出湍流以使得将产生充分混合。因为所述水解可剧烈放热,在一些实施方案中,可使用冷却盘管或风扇来维持恰当的温度。

[0037] 在所述水解之后,可调节所述用过的离子液体催化剂和所述碱性溶液的混合物的最终pH。或者,可调节所述碱性溶液的pH以达到便于处置的目标pH。在一个实施方案中,控制所述水解条件以达到对于所述不与水反应的水相可接受的近中性的pH。在近中性pH下,可将所述水相处理为无危险的废液且可将其送到无危险的流出废物处理设施。在一个实施方案中,所述不与水反应的水相的pH为4-10、5-9或6-8。

[0038] 在一个实施方案中,卤化氢气体在所述水解期间放出且所述卤化氢气体溶解于所述碱性溶液中并将其中和(即,与碱反应)。例如,当水解包含氯铝酸盐的用过的离子液体催化剂时,可放出氯化氢且其溶解到所述碱性溶液中。将所述氯化氢捕集到所述碱性溶液中并使其中和防止释放毒性和腐蚀性气体到大气中。

[0039] 所述水解步骤生成在液相中形成浆料的固体粒子。例如,当水解包含氯铝酸盐的用过的离子液体催化剂时,形成含有包括氢氧化铝、氧化铝和水合氯化铝的固体沉淀物的浆料。

[0040] 液相和固相的分离

[0041] 含有固相和液相的水解产物通过分离器采用例如过滤或离心分离以将液相和固相分离来分离。在一个实施方案中,所述液相含有大部分残余烃和与水反应的所述水解产物的水相。在一个实施方案中,所述分离的液相含有小于5重量%、小于2重量%或小于1

重量%的在所述水解产物中的固体材料。

[0042] 在所述液-固分离之前或期间,可将有机聚合物或无机凝结剂加到水解产物中以使液相与固相更有效地分离和/或减少在固相中的任何化学结合的水。

[0043] 过滤可以是用于将所述水解产物分离成液相和固相的一种方法。可使用实现液相与固相的良好分离的任何过滤器和过滤介质。所述过滤器为垂直或横跨液流放置的半渗透障壁。过滤介质和深度根据在固相中的粒子的尺寸和量来定尺寸。在一个实施方案中,所述过滤器为重力或压力高速过滤器。

[0044] 所述过滤器可向上流动、向下流动或在之间以一定角度操作。可在所述过滤器中使用的过滤介质的实例包括在大型粒子床载体上的砂子或无烟煤的深床(例如,大于3"至高达50")。也可使用混合介质过滤床。

[0045] 在一个实施方案中,将所述固相用烃、水或两者漂洗以除去在所述固相中容纳的烃类产物和/或水溶性产物。可将漂洗液加到所述液相中或单独处理。

[0046] 固相

[0047] 从所述水解产物中分离的固相包含所述水解产物的固相,所述固相不与水反应。可将其作为废物安全地处理或处置或可将其送到焦化设备。在一些实施方案中,所述固相不需要进一步加工,而在填埋场处置。在一些实施方案中,所述固体废物包含需要作为有害废物处置的残余材料。

[0048] 在一个实施方案中,所述固相包含通过在所述用过的离子液体中的无水金属卤化物的水解形成的反应产物。例如,当水解包含氯铝酸盐的用过的离子液体催化剂时,形成含有包括氢氧化铝、氧化铝和水合氯化铝的固体沉淀物的浆料。在一个实施方案中,将大于75重量%、大于80重量%或大于90重量%的所述无水金属卤化物水解并收集在所述固相中。在一个实施方案中,所述固相包含小于40重量%、小于30重量%或小于20重量%的水且残余烃。

[0049] 在一个实施方案中,所述固相包含可来自一种或多种腐蚀金属或其产物的金属。腐蚀金属的实例为在钢合金中包含的那些金属,诸如Al、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Nb、Ni、Ti、V、W及其混合物。腐蚀金属的产物的实例为金属氢氧化物、氧化物或氯化物。所述腐蚀金属的去除可使得所述液相更适合废物排放处理或其他用途。

[0050] 从液相中分离烃相

[0051] 在一个实施方案中,将所述液相在液/液分离器中进一步分离成水相和烃相。所述分离使用在不同密度的两种不混溶溶剂相之间分离液相的组分的任何液/液分离器进行。所述分离可使用重力如在分液漏斗或滴液漏斗中进行。所述分离还可使用离心机进行,特别是在欲分离的体积非常大或分离需要迅速地进行,如在小于1小时、小于30分钟或小于10分钟内进行的情况下。

[0052] 所述水相可通过包括通过作为废液处置、送到排出物处理设施或送到回收NaOH的设施的多种方法容易地处理。可将所述烃相作为燃料用于随后的精制操作中或在炼油厂烃池中再循环。例如,可将所述烃相分离并作为溶剂或进料用于精制工艺中。在一个实施方案中,所述烃相可用作焦化设备用进料、基油或流出物成套设备的进料或用作燃料油。

## 实施例

[0053] 实施例1-包含无水金属卤化物的用过的离子液体催化剂:

[0054] 在该实施例中,我们使用N-丁基吡啶鎓七氯二铝酸盐( $C_5H_5NC_4H_9Al_2Cl_7$ )离子液体催化剂。该催化剂具有以下组成:

[0055]

元素	重量%
Al	12.4
Cl	56.5
C	24.6
H	3.2
N	3.3

[0056] 上述催化剂用于用异丁烷的C3/C4烯烃烷基化以制造烷基化汽油。在所述烷基化期间,用过的催化剂聚积5重量%的混合聚合物。用过的催化剂在烷基化工艺期间还聚积痕量的来自腐蚀副产物的Fe、Ni、Cu和Cr。

[0057] 实施例2-用过的离子液体催化剂的水解:

[0058] 173.3g的15重量%NaOH溶液在装备有顶部搅拌器的1L烧杯中制备。在搅拌的同时,将58.66g来自实施例1的用过的离子液体催化剂经36分钟的时间以控制来自水解的放热量到小于50℃的速率缓慢加到NaOH溶液中。形成褐色浆料且具有褐色浆料的溶液的最终pH为约5。将该褐色浆料过滤以捕集作为湿滤饼的氢氧化铝/氧化铝固体。

[0059] 将该滤饼用庚烷和去离子水漂洗以从滤饼中除去任何可剥离的烃并将可剥离的烃加到液体滤液中。回收78.8g的漂洗过的湿滤饼。将该液体滤液使用分液漏斗进一步分离成烃相和水相。将该烃相干燥以除去庚烷溶剂,且回收0.34g具有淡褐黄色的重质烃。

[0060] 回收的烃相的沸点分布通过高温蒸馏用气相色谱使用ASTM6352-04(2009年重新批准),“通过气相色谱对在174-700℃沸程内的石油馏分的沸程分布的标准试验方法”测量且结果显示如下。

[0061]

%	温度,℃(°F)
IBP	204(399)
10	303(578)
30	354(670)
50	394(742)
70	443(830)
90	539(1003)
FBP	720(1328)

[0062] 沸点分布数据显示回收的烃相具有大于700℃的终沸点。该重质烃将是用于包括焦化设备用进料或燃料油的许多用途的有用产物。

[0063] 实施例3-水解产物流的物料平衡:

[0064] 进行来自实施例2的水相和固相的元素分析。该元素分析显示该水相主要含有Na、Al、N、C和极低浓度的腐蚀金属离子(低于仪器检测范围)。来自实施例2的固相(漂洗过的湿滤饼)的元素分析指出大量(即,大于70重量%)的腐蚀金属捕集在该固相中。



[0065] 计算关于实施例2的元素物料平衡以了解用过的离子液体催化剂和碱性溶液的进料组成的关键元素在水解产物相中如何再分布。下表显示在进料(离子液体催化剂+NaOH溶液)中和在所得不同水解产物相(烃相、不与水反应的水相和固相)中关键元素的分布。

[0066] 进料组成:

[0067]

元素	用过的离子液体催化剂, 重量%	混合聚合物, 重量%	NaOH溶液, 重量%
C	86	14	0
N	100	0	0
Cl	99	1	0
Al	100	0	0
Na	0	0	100
Fe	100	0	0

[0068] 产物组成:

[0069]

元素	水相, 重量%	烃相, 重量%	固相(湿滤饼), 重量%
C	68	2.1	30
N	52	<1	48
Cl	82	<1	18
Al	0.3	<1	99.7
Na	84	<1	16
Fe	3	0	97

[0070] 组成分析表明在用过的离子液体催化剂中大于99.5重量%的无水氯化铝转化成固体(例如, 氢氧化铝和氧化铝)并收集在湿滤饼中。认为大多数氯化N-丁基吡啶鎓在水解工艺期间保持完整。该组成分析表明着超过50重量%的氯化N-丁基吡啶鎓溶解于水相中且其余沉积在湿滤饼上。大多数NaOH溶液转化成NaCl并溶解于水相中。如由Fe指示的大多数腐蚀金属产物沉积在固相中, 该固相收集在湿滤饼中。

[0071] 与“包括”、“含有”或“以……为特征”同义的过渡术语“包含”为包括在内或开放性的且不排除另外、未列举的元素或方法步骤。过渡词组“由……组成”排除未在权利要求书中标明的任何元素、步骤或成分。过渡词组“基本上由……组成”将权利要求书的范围限制到所标明的材料或步骤和实质上不影响所要求的发明的基本和新颖特性的那些材料或步骤。

[0072] 对于本说明书和附加权利要求书的目的, 除非有其他说明, 否则应理解所有表示

数量、百分数或比例的数字及本说明书和附加权利要求书中所用的其他数值在所有情况下都由术语“约”修饰。此外，本文公开的所有范围都包括端点在内且可独立组合。每当公开具有下限和上限的数值范围时，还特别公开了属于该范围内的任何数值。

[0073] 认为没有定义的任何术语、缩写或简写具有由本领域的技术人员在提交本申请时使用的普通意义。除非明确且肯定地限制到一种情况，否则单数形式“一个/种”和“该”包括多个对象。

[0074] 本申请中所引用的所有公开案、专利和专利申请都通过引用将其全部内容并入本文，该引用的程度就如同已特定地及个别地指出将各个个别公开案、专利申请或专利的说明书通过引用将其全部内容并入本文中一般。

[0075] 此撰写的说明书使用实施例来公开本发明(包括最佳方式)以及使任何本领域的技术人员能够获得并使用本发明。上文公开的本发明的示例性实施方案的许多修改将容易被本领域的技术人员想到。因此，应将本发明视作包括属于附加权利要求书范围内的全部结构和方法。除非另外说明，否则可自其选择个别组分或组分混合物的一类元素、材料或其他组分的描述意欲包括所列组分及其混合物的所有可能的子类组合。

[0076] 本发明还具体涉及以下各项实施方案：

[0077] 1. 为处置调制用过的催化剂的方法，包括：

[0078] a. 水解包含无水金属卤化物的用过的离子液体催化剂以生成水解产物；和

[0079] b. 将所述水解产物分离成液相和固相；其中所述液相包含不与水反应的水相和烃相；且其中所述固相包含所述水解产物的固体部分，其不与水反应。

[0080] 2. 项目1的方法，其中所述用过的离子液体催化剂选自烷基取代的吡啶鎓氯铝酸盐、烷基取代的咪唑鎓氯铝酸盐、季胺氯铝酸盐、三烷基胺氯化氢氯铝酸盐、烷基吡啶氯化氢氯铝酸盐及其混合物。

[0081] 3. 项目1的方法，其中所述无水金属卤化物选自 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $GaBr_3$ 、 $InCl_3$ 、 $InBr_3$ 及其混合物。

[0082] 4. 项目1的方法，其中所述水解用包含选自 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $CsOH$ 、 $RbOH$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ 、 $NH_4OH$ 、 $Ba(OH)_2$ 及其混合物的碱的碱性溶液进行。

[0083] 5. 项目1的方法，其中将不到全部饲料的所述用过的离子液体催化剂从烃类转化工艺设备中除去以使得所述烃类转化工艺设备连续地操作。

[0084] 6. 项目1的方法，其中所述用过的离子液体催化剂包含混合聚合物。

[0085] 7. 项目1的方法，另外包括分离所述不与水反应的水相和所述烃相。

[0086] 8. 项目1的方法，其中卤化氢气体在所述水解期间放出且将所述卤化氢气体溶解于用于所述水解的碱性溶液中并将其中和。

[0087] 9. 项目1的方法，其中通过将所述用过的离子液体催化剂加到水解容器中，同时将所述水解产物从所述水解容器中取出而连续地进行所述水解。

[0088] 10. 项目1的方法，其中所述用过的离子液体催化剂包含一种或多种腐蚀金属且将所述一种或多种腐蚀金属或其产物收集在所述固相中。

[0089] 11. 项目1的方法，其中大于80重量%的所述无水金属卤化物水解并收集在所述固相中。

[0090] 12. 为处置调制用过的催化剂的装置，包括：

[0091] a. 用于水解包含无水金属卤化物的用过的离子液体催化剂以生成水解产物的容器;和

[0092] b. 用于从所述水解产物中分离液相和固相的分离器;其中所述液相包含不与水反应的水相和烃相;且其中所述固相包含所述水解产物的固体部分,其不与水反应。

[0093] 13. 项目12的装置,其中用于水解的所述容器容纳包含选自LiOH、NaOH、KOH、CsOH、RbOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>OH、Ba(OH)<sub>2</sub>及其混合物的碱的碱性溶液。

[0094] 14. 项目12的装置,另外包括用于将所述液相分离成所述不与水反应的水相和所述烃相的液/液分离器。

[0095] 15. 项目14的装置,其中所述液/液分离器为滴液漏斗、分液漏斗或离心机。

### 离子液体催化剂的水解

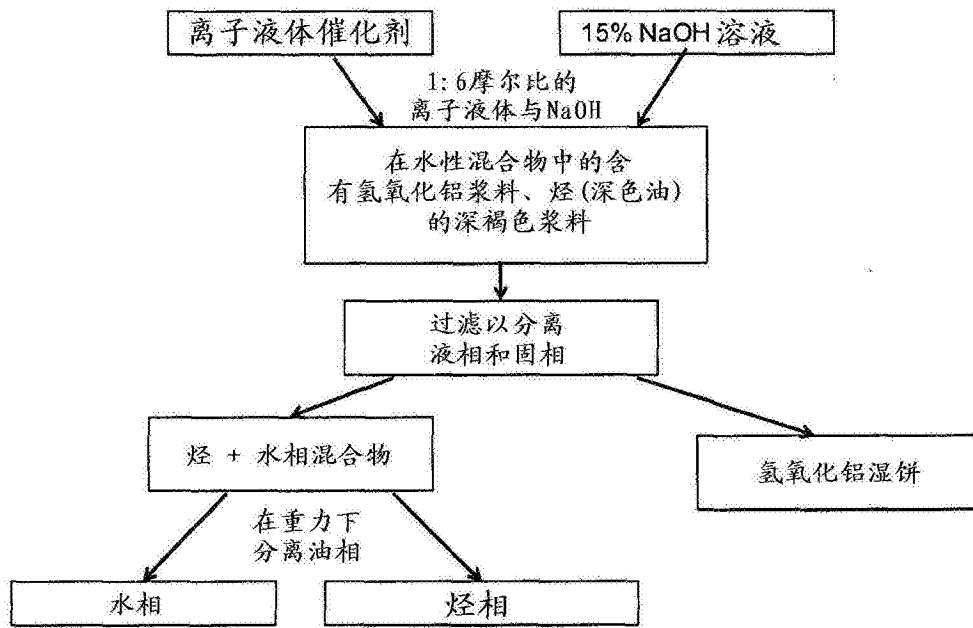


图1