〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1073125A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92113779.6

[51] Int.Cl[5]

B01J 27/02

〔43〕公开日 1993年6月16日

[22]申请日 92.10.24

[30]优先权

[32]91.10.25 [33]FR [31]9113303

[32]92.2.28 [33]FR [31]9202482

[71]申请人 法国石油公司

地址 法国吕埃-马迈松

[72]发明人 J·-F·乔利 C·马西利

E·本纳齐

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 于燕生

C07C 2/58 C07C 9/16

说明书页数: 13 附图页数:

[54]发明名称 链烷烃烷化催化剂

[57]摘要

以二氧化硅和硼酸为主要成分的催化剂,以及在至少有一种每个分子有3—6个碳原子的链烯存在下异丁烷和/或异己烷的催化烷化中该催化剂的应用。

权 利 要 求 书

1、含固态二氧化硅和酸性相的催化剂，它含浓度为5－100%（重量）硫酸、用酸性相浸渍的、比表面为 0.01－1500 m^2/g、总孔体积为0.005－1.5 cm^3/g的二氧化硅。

2、按权利要求1所述的催化剂，其特征在于，在用酸性相浸渍之前的二氧化硅含至多5%杂质。

3、按权利要求1或2中任一项所述的催化剂，其特征在于酸性相还含至少一种添加剂。

4、按权利要求3所述的催化剂，其特征在于添加剂选自于 BO_3H、FSO_3H、CF_3SO_3H、SbF_5CF_3COOH 和 SO_3。

5、按权利要求3或4中任一项所述的催化剂，其特征在于添加剂是硫酸酐 SO_3，在所述酸性相中硫酸酐的重量含量是0.01－60%。

6、按权利要求3－5中任一项所述的催化剂，其特征在于所述酸性相含硫酸、硫酸酐和硼酸，所述酸性相中硫酸酐重量含量是0.01-60 %，其含硫酸和硫酸酐的混合物中硼酸重量含量是 0.01-50%。

7、按权利要求1－6中任一项所述的催化剂的制备方法，其特征在于二氧化硅经煅烧后用所述的酸性相浸渍。

8、按权利要求1－6中任一项所述的催化剂或按权利要求7制备的催化剂应用于由至少一种选自于每个分子有3－6个碳原子的链烯来催化烷化至少一种异丁烷和异戊烷的方法。

9、按权利要求8的应用，其中反应的温度低于0℃。

链烷烃烷化催化剂

本发明涉及一种以二氧化硅和硫酸为主要成分的催化剂，以及它在通过至少一种烯链催化烷化异丁烷和／或异戊烷方面的应用，这样能得到至少一种产品，例如在由二甲基丁烷、三甲基戊烷、三甲基己烷和三甲基庚烷组成的组中的一种产品。

人们知道，为给内燃机和可控点火发动机，尤其是高压缩比的发动机提供燃料，则设计高辛烷值碳氢化合物燃料，即主要由强烈支化的链烷烃组成碳氢燃料是特别令人感兴趣的。由每个分子为3－6碳原子的链烯（烯烃）烷化异链烷烃（异丁烷和异戊烷）可以得到这类产品。这种反应需要使用酸性很强的催化剂，其目的主要在于减少不必要的反应，例如，链烯氢化物的夺取反应和聚合反应，这些反应得到辛烷指数低、支化少的烃，以及不饱和烃；还有裂化反应和歧化反应。

由链烯烷化异丁烷生产烃的现有方法，利用硫酸或氟氢酸作催化剂。在这些方法中，其酸性催化剂构成液相，该液相与异丁烷－链烯液体混合物接触形成一种乳液。这些方法的费用高，对于人的安全和环境都存在很大的问题。为了克服这些问题，曾研究过液相的各种不同硫酸和氟氢酸催化系统。

对于由链烯烷化异链烷烃反应的催化，已经作出过由许多不同性质的酸性固体得到酸性催化剂的说明。在这些酸性催化剂组中，可列举分子筛（如参见US-A-3236762、US-A-3251902、US-A-3644565、US

-A-4377721、US-A-4384161 和 US-A-4300015），或许与BF_3 缔合的大网络树脂（如参见US-A-3855342、US-A-3855343、US-A-3862258和US-A-3879489），NAFION型全氟化树脂（如参见 US-A-4056578 和US-A-4038213），在各种无机载体上沉积的 Lewis 和／或 Bronsted酸（如参见 US-A-3975299、US-A-3852371 和 US-A-3979476 ），氯化的氧化铝（如参见US-A-3240840、US-A-3523142、US-A-3607859、US-A-3523142、US-A-4066716、US-A-4083800 和 US-A-4066716），由 Lewis 和／或 Bronsted 酸添加的石墨（如参见 US-A-4083885、US-A-4116880、US-A-4128596 和 US-A-3976714），在氧化物载体上沉积的阴离子，如 ZrO_2 ／SO_4（如参见 J-01288329、J-01245953、J-61242641）。这些固体生产出支化异链烷烃，但有许多严重的缺陷，其中可以列举，使用异丁烷／链烯溶剂的摩尔比很高为了限制大量的副反应以及在催化活性时间（因不饱和低聚物（体）沉积而抑制催化剂）里稳性较低；那么这些催化剂应常常再生。此外，某些酸性固体酸度低，例如分子筛，迫使使用高反应温度，这对于制备高辛烷值烃是有害的。

在本发明中，发现了一种新的催化剂，它能由至少一种每个分子含 3 － 6 碳原子的链烯烷化异链烷烃（异丁烷和／或异戊烷）得到高支化度、高辛烷值的链烷烃化合物。较有利地，这种新催化剂按下述方法使用：将链烯和／或链烯混合物加入到有液相的反映器中，并与异链烷烃和／或异链烷烃的混合物混合。此催化剂以固定床、移动床、流化床或在反应物液相中在有效搅拌下呈悬浮状使用。

本发明的催化剂含二氧化硅和含有硫酸的酸性相，其二氧化硅部分或全部用所述的酸性相浸渍过。硫酸的浓度是 5-100%（重量）较

有利，较可取地是50－100%（重量），更可取地是88-100%（重量）。

可以使用许多来源的二氧化硅；所述二氧化硅比表面是0.01－1500 m^2/g，较可取地是0.01－150 m^2/g，常常更可取地是0.01-50 m^2/g。所述二氧化硅的总孔体积是0.005－1.5 cm^3/g，较可取地是0.005－1 cm^3/g。其二氧化硅可以含诸如氧化物、碱金属、碱土金属、铝化合物之类的杂质，或本技术领域的技术人员所熟知的其它所有杂质，与二氧化硅相比，这些杂质的总量不超过5%（重量），较可取地是2%（重量）。

当所述二氧化硅浸渍时，含 H_2SO_4 酸性溶液的酸性相占总孔体积分数是5－100%。这样制得的催化剂，其特征在于比表面是0.01－500 m^2/g，较可取地是0.01－150 cm^2/g 更可取地是0.01－40 m^2/g。

还能够在酸性相中添加至少一种改善催化剂性能的添加剂。其添加剂选自于由下述化合物组成的组中：H_3PO_4、BO_3H、BF_4H、FSO_3H、CF_3COOH、SbF_5、CF_3SO_3H 和 SO_3。

在这种情况下，浸渍二氧化硅时，其酸性相包含硫酸和至少一种添加剂，此酸性相占二氧化硅总孔体积分数是5－100%，更可取地是60－90%；这样制得的催化剂，其特征在于比表面是0.01－500 m^2/g，更可取地是0.01－150 m^2/g，更可取地是0.01－40 m^2/g。

更可取的本发明添加剂是硫酸酐 SO_3。在其应用的情况下，至少包含硫酸和硫酸酐的酸性相是通常称之的“发烟硫酸”。在所使用的发烟硫酸中，硫酸酐的重量含量是0.01－60%，较可取是地1

－３０％。在浸渍使用所述发烟硫酸的情况下，较可取的是在使用的发烟硫酸中添加一种目的在于提高催化剂酸度和改进催化剂性能的辅助添加剂。较可取的辅助添加剂是硼酸（H_3BO_3）。较有利地，在含硫酸和硫酸酐的混合物中，硼酸的重量含量是０．０１－５０％，更可取地是０．０１－１０％。

本发明制备催化剂的方法包括两步。在第一步，二氧化硅在温度高于５０℃下煅烧，较可取地高于８０℃，更可取地是 200-600℃，例如约５００℃。该步煅烧时间通常是１０分钟至５０小时。其煅烧可在空气存在下或空气／氮气混合气体存在下进行，其流量是 0.001 - 10 l／h／g。第二步是用酸性相浸渍所述煅烧的二氧化硅。为实施这个步骤，人们可以使用本技术领域的技术人员已知的一切技术。为保持温度低于所述酸性相熔融温度和不受水的作用，本发明的催化剂还含有固体酸性相浸渍的二氧化硅。

可使用纯的本发明的催化剂，或用在所研究的反应中有一点催化活性的各种物质稀释的催化剂，这些物质如二氧化硅、氧化铝、氧化镁或诸如膨润土、蒙脱石、高岭土之类的粘土。

其异链烷烃－链烯混合物，以每单位重量催化剂每小时引入的链烯重量表示的每小时空间速度为0.001-10 h^{-1}，更可取地为0.002-2 h^{-1}加入反应器中。还可在反应器里制备所述的混合物。在所有这些情况下，这样制得的混合物在反应器中的压力与温度的条件是，烃的混合物在催化剂上仍是液体，催化剂的组分仍是固态。

反应温度可以是－５０－１５０℃，但我惊奇地发现，当反应温度低于浸渍二氧化硅所使用的酸性相结晶温度时，则催化剂的性能明显地改善。其反应温度应该是低于＋６℃，较可取地是低于０℃，较

好地是低于－５℃，更好地是低于－１０℃。其反应器压力以保持反应器中烃处于液态就足够了。

如酸性相主要由硫酸构成的本发明催化剂的一个优点是，能够在低于－１０℃，可能达到－３０℃的温度下使异丁烷和／或异戊烷烷化。事实上 L.F. Albright 等人在 Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, PP381-397 中很明确指出，在温度低于０℃、在硫酸存在下进行异丁烷烷化所具有的意义：副反应大大降低，那么催化剂的消耗也大大降低，所得到的烃的质量提高。所发表的结果只是参考实验室规模进行的试验。使用这样的温度所带来的缺陷是必需极强烈的搅拌，得到在这些温度下硫酸溶液的粘度很高，如温度低于硫酸熔化温度，甚至搅拌都是不可能的。本发明的催化剂允许硫酸在这些很低的温度下，无需增强搅拌能力进行异丁烷和／或异戊烷烷化，因为在二氧化硅孔隙中含硫酸相。

为了限制副反应，可以使用与链烯相比过量的异链烷烃。例如，在用丁烯烷化异丁烷时，在物料中以纯异丁烷加入，或以比如含至少４０％异丁烷的丁烷混合物形式加入。此外，可以加入纯丁烯，或异构丁烯混合物。在所有这些情况下，物料中异丁烷／丁烯摩尔比是１－１００，较可取地是３－５０，经常最喜欢的是５－１０。

例如根据１９６９年３月的法国 Pr. M. 07.071标准草案，通过测量溴的指数可以调节控制其反应产物。

合理地选择催化剂的性质和催化剂加工条件（尤其是温度）时，本发明的催化剂能用链烯烷化链烷烃而生产产品，它作为发动机的碳氢化合物燃料和汽油组分来说是有意义的，并且例如它含有至少６０％（摩尔）的每个分子有８个碳原子的链烷烃和不到１％（摩尔）的

不饱和化合物，每个分子有8个碳原子的链烷烃含70－98%（摩尔）的三甲基戊烷。

本发明催化剂的另一个优点是能够在低的温度下，用每个分子有3－6个碳原子的链烯混合物烷化异丁烷，其混合物中每个分子有至少5个碳原子的链烯比例是很高的（至少10%重量，最好是至少40%重量）。

下述实施例说明了本发明但并不是限制其范围。

实施例1（根据本发明）二氧化硅上硫酸催化剂

催化剂A的制备

比表面为27 m^2／g、总孔体积为 0.78 cm^3／g 的大孔二氧化硅16克，在空气中于500℃煅烧4小时进行活化。这样活化的二氧化硅保存在氩气中，14克所述二氧化硅用20克96%（重量）硫酸溶液进行干式浸渍。这样得到的固体称之催化剂A，它含20克硫酸和14克二氧化硅，并保存在－18℃氩气中。

用戊烯－1烷化异丁烷

将34克前述方法制备的催化剂A放入预先以氩气流净化的体积为360ml的 Fischer & Porter 型玻璃反应器中。将装有催化剂A的反应器密封，放在低真空中，然后冷却到温度为－20℃。

在有搅拌的装有催化剂的反应器中加入80 cm^3 异丁烷，将所述反应器浸没在－20℃冷浴中。继续搅拌催化剂A＋异丁烷系统30分钟以便使温度均匀。

在总时间为12小时内每小时调节添加1.73 cm^3 戊烯－1，其反应器的温度在整个加入期间都保持在－12℃。

反应后，其烃相从反应器中排出（倾析），然后缓慢蒸发异丁烷，

并回收烷基化物，它用气相色谱法分析。它的重量组成列于下表1中。链烯的转化是100%

表 1

iC_5	3.20
C_6	2.65
C_7	0.88
C_8	11.70
C_9	75.40
C_9+	6.17

C_8 馏分含90.3%（重量）三甲基戊烷，C_9 馏分含90.8%（重量）三甲基己烷。

用 C_4-C_6 链烯馏分烷化异丁烷

使用与上述催化剂A相同的方式制备的催化剂，由 C_4-C_6 链烯馏分烷化异丁烷。

所使用的馏分的重量组成是：

2－丁烯： 10%

1－戊烯： 35%

己　　烯：　55%

己烯馏分含60%2－甲基－2－戊烯和40%2－己烯。

如前面描述的烷化反应一样进行，用7．4ml上面描述的链烯物料在温度－15℃烷化90ml异丁烷达4小时30分。回收烷基化物，并用气相色谱法分析。全部链烯已转化。所制得的烷基化物重量组成列于下表2。

表　2

iC_5	3
C_6	18
C_7	3
C_8	25
C_9	25
C_9+	26

C_6馏分含73%甲基戊烷、C_8馏分含92%（重量）三甲基戊烷、C_9馏分含89%三甲基己烷。

实施例2（按本发明）二氧化硅上硫酸催化剂

催化剂B的制备

15克比表面为27 m^2/g、总孔体积0.78 cm^3/g的大孔二氧化硅在空气中于500℃下煅烧2小时进行活化。这样已活化的二氧化硅保存在氩气中。用18.96g 96%（重量）的硫酸溶液干浸渍13.7g 所述二氧化硅，这样制得的固体称之催化剂B，它含18.96g 硫酸和13.7g 二氧化硅，并于－20℃氩气中保存。

用1－丁烯烷化异丁烷

在予先用氩气流净化了的体积360ml的 Fischer & Porter 型玻璃反应器中，加入上述方法制备的32克催化B。该反应器装催化剂B后封闭起来，置于低真空下，然后冷却到温度－20℃。

在装有该催化剂的反应器中，在搅拌下加入57 cm^3 异丁烷，所述反应器浸入－20℃的冷浴中。继续搅拌催化剂B＋异丁烷体系达30分钟，以便使温度均匀。

在整个6小时时间里，有规律地每小时添加1.70 cm^3 1－丁烯，反应器的温度在整个加料期间都保持在－7℃。

反应后，从反应器排出烃相，然后缓慢蒸发异丁烷，并回收其烷基化物，它用气相色谱法分析。其重量组成列于下表3。链烯转化是100%。

表 3

iC_5	1.26
C_6	3.16
C_7	2.62
C_8	83
C_9	1.70
C_9+	8.26

C_8 馏分含89.7%（重量）三甲基戊烷，C_9 馏分含92.2%（重量）三甲基己烷。

实施例3（按本发明）二氧化硅上硫酸加硫酸酐催化剂。

催化剂C的制备

14克比表面为27 m^2/g、孔体积为1 cm^3/g的大孔二氧化硅在空气中于500℃煅烧4小时进行活化。这样活化的固体保存在氩气中。用7 cm^3由80%（重量）硫酸（纯度99.99%）和20%（重量）硫酸酐组成的混合物干浸渍10g煅烧的二氧化硅。这样制得的催化剂（催化剂C）含13.5g发烟硫酸和10g二氧化硅，并保存在-18℃氩气中。

用催化剂C由1－丁烯烷化异丁烷

在用氩气预先净化的体积为360cm³的Fischer & Porter型玻璃反应器中，加入20g由实施例3描述的方法制备的催化剂C。装有该催化剂的反应器封闭起来，然后置于低真空下冷却到温度－20℃。

在装有催化剂的反应器中在搅拌下添加72cm³异丁烷，所述的反应器浸入－20℃冷浴中。其催化剂加（＋）异丁烷系统继续搅拌30分钟，以便使温度均匀。

在总时间为10小时期间里，有规律地加入50cm³由24%（体积）1－丁烯和76%（体积）异丁烷组成的混合物，在加入料期间，反应器的温度保持在－15℃。

反应后，从反应器中排出烃相，缓慢蒸发异丁烷。回收烷基化物，并用气相色谱法分析，其重量组成列于下表4。

链烯的转化达98%，与转化的链烯相比，烷化率达200%。C_8馏分含89%（重量）三甲基戊烷。

表 4

iC_5	1.5
C_6	1.1
C_7	1.9
C_8	90
C_9	1.2
C_9+	4.3

实施例4（按本发明）在二氧化硅上硫酸加硫酸酐加硼酸催化剂的制备

催化剂D的制备

为制备催化剂D，使用13克与制备催化剂C使用的一样的相同大孔二氧化硅，煅烧条件是相同的。制备一种由发烟硫酸和硼酸组成的混合物：为此使用7 cm^3 与制备催化剂C所使用的一样的混合物，在混合物中加0.81克无水硼酸。那么就得到14.31g由硫酸（75.47%（重量））、硫酸酐（18.86%（重量））和硼酸（5.67%（重量））组成的混合物。

用前述全部混合物干浸渍11g煅烧的二氧化硅。这样制得的催化

剂（催化剂D）含14.31g酸性相和11g二氧化硅，并保存在-18℃氩气中。

用催化剂D由丁烯-1烷化异丁烷

在与实施例3描述的相同实验条件下，重复由1-丁烯烷化异丁烷的催化试验。其结果汇集于下表5

表 5

iC_5	0.8
C_6	0.5
C_7	1.1
C_8	94.6
C_9	0.9
C_9+	2.1

与已转化的链烯相比烷化率是201%。C_8馏分含92%（重量）三甲基戊烷。

该表证明，在硫酸-硫酸酐混合物中添加硼酸所具有的意义，这就构成本发明的一种优选实施方案。