



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105188913 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201480022128.6

(22)申请日 2014.04.21

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105188913 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据  
1457/MUM/2013 2013.04.19 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.10.19

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/IN2014/000253 2014.04.21

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/184803 EN 2014.11.20

(73)专利权人 信实工业公司  
地址 印度孟买

(72)发明人 帕凡库玛·阿杜里  
帕拉苏·维拉·阿帕拉

维斯瓦纳·科特  
马哥什·萨克哈尔卡  
韦布提·杜克哈德  
维韦克·普拉巴卡尔·拉吉

(74)专利代理机构 北京三高永信知识产权代理  
有限责任公司 11138

代理人 闫小刚

(51)Int.Cl.  
B01J 20/34(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101925408 A, 2010.12.22,  
CN 102271779 A, 2011.12.07,  
CN 101905177 A, 2010.12.08,  
US 2011215052 A1, 2011.09.08,  
WO 2008031246 A2, 2008.03.20,  
CN 101360563 A, 2009.02.04,

审查员 林小花

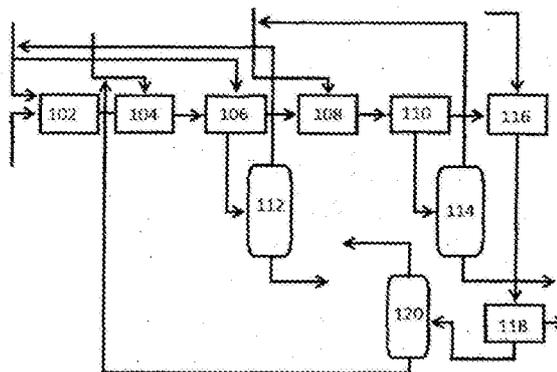
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

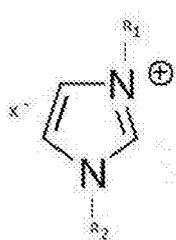
用于再生离子化合物的方法

(57)摘要

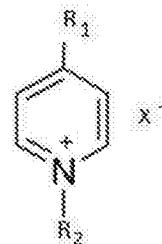
本公开提供一种用于使失活的离子化合物再生的方法。所述方法涉及将失活的离子化合物与诸如乙酸乙酯的至少一种溶剂混合并用诸如三乙胺和叔丁胺的至少一种碱中和以得到沉淀。将所得的沉淀过滤得到残余物，然后将所述残余物用诸如二氯甲烷的溶剂洗涤以得到所述离子化合物。



1. 一种由式A或B的离子化合物、混合聚合物和至少一种金属氯化物的混合物再生选自由式A的离子化合物和式B的离子化合物组成的组的离子化合物的方法，



式 A



式 B

其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地为烷基基团，并且X为卤素，

所述方法包括以下步骤：

- a) 向所述混合物添加乙酸乙酯以将所述混合聚合物溶于乙酸乙酯，并将至少一种碱掺入以形成由所述式A或B的离子化合物、所述金属氯化物和所述碱组成的固体络合物；
- b) 过滤所述络合物以分离络合物残余物和包含混合聚合物的乙酸乙酯；以及
- c) 用二氯甲烷将所述络合物残余物洗涤至少一次以得到所述式A或B的离子化合物以及金属氯化物和所述碱的混合物；

所述碱选自于由三乙胺、叔丁胺、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铵及组合组成的组；

所述步骤a) 包括在7至7.5的范围内调节pH值。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地选自于由甲基、乙基、丙基和丁基组成的组。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述卤素选自于由溴和氯组成的组。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述金属氯化物为三氯化铝。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述步骤a) 在从20℃至50℃范围内的温度下进行。

6. 根据权利要求1所述的方法，包括回收和循环利用乙酸乙酯和二氯甲烷的步骤。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述方法的特征在于所述离子化合物的回收率在从60%至99%的范围内。

## 用于再生离子化合物的方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及一种用于再生离子化合物的方法。本公开尤其涉及一种用于再生基于卤素金属的离子化合物的方法。

### 背景技术

[0002] 离子化合物是由离子(即阳离子和阴离子)构成的化合物。离子化合物适合在烷基化反应、聚合反应、二聚反应、低聚反应、乙酰化反应、复分解反应和共聚反应中用作催化剂和用作溶剂。

[0003] 最常见的离子化合物是由有机基阳离子和无机或有机阴离子制成的化合物。吡啶鎓和咪唑鎓是常用的阳离子,而阴离子通常采用诸如 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、卤铝酸根(诸如 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 和 $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$ )、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、烷基磺酸根( $\text{RSO}_3^-$ )和羧酸根( $\text{RCO}_2^-$ )。在催化方面令人关注的离子化合物是衍生自卤化铵和诸如 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 的路易斯酸的化合物。

[0004] 卤铝酸盐离子化合物是用于烷基化反应的衍生自卤化铵和 $\text{AlCl}_3$ 的离子化合物。例如,1-丁基-3-甲基咪唑溴盐可与 $\text{AlCl}_3$ 反应形成稠合的 $[\text{BMIM}]\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{Br}$ 离子化合物,其用作烷基化反应的催化剂。混合聚合物(conjunct polymer)在采用离子化合物催化剂的烷基化反应期间作为副产物而形成。这些副产物通过与离子化合物催化剂形成络合物而使离子化合物催化剂失活。离子化合物催化剂的活性因反复使用离子化合物催化剂而降低,在一定数量的循环利用后需要更换。副产物使离子化合物催化剂失活是有问题的并且会对烷基化反应的经济性产生不利影响。因此,用于烷基化反应的离子化合物催化剂的商业开发仅当它们能有效地再生和循环利用时才是有经济价值的。

[0005] 很少有报道移除混合聚合物并再生离子化合物催化剂的方法。

[0006] 美国专利号7651970、7678727、7691771和7884045公开了一种用于再生已利用过的氯铝酸盐离子液体催化剂的方法。该方法由以下步骤组成:将用过的氯铝酸盐离子液体催化剂和氢与金属或均相或负载型氢化催化剂在反应区中在反应条件下接触一段足以使离子液体催化剂再活化的时间。

[0007] 美国专利号7674740公开了通过将已利用过的离子液体与包含异构链烷烃(iso-paraffin)的料流和布朗斯台德酸在反应区中接触而将该已利用过的离子液体再生。

[0008] 美国专利号7732364和WO 2009/085450公开了通过将已利用过的离子液体与铝金属在存在氢的情况下接触以释放混合聚合物而再生该已利用过的离子液体。美国专利号20100278699公开了在反应性提取塔中的以上方法。

[0009] WO 2001/15175公开了通过使诸如1-甲基-3-乙基咪唑的基于咪唑鎓的离子液体在 $250^\circ\text{C}$ 和2mm Hg下接受3小时的热解而再生所述离子液体。

[0010] 美国专利号7737067公开了通过与 $\text{C}_5$ 至 $\text{C}_8$ 范围内的惰性烃一起添加1-丁基氯化吡啶而使失活的1-丁基吡啶鎓七氯铝酸盐再生。1-丁基氯化吡啶与 $\text{AlCl}_3$ 物质反应,从而释放混合聚合物。因而混合聚合物在释放的同时溶于惰性烃层中。将所得的1-丁基吡啶鎓七氯铝酸盐用 $\text{AlCl}_3$ 进一步处理以完全恢复催化剂的活性。

[0011] 美国专利号7956002公开了再生已利用过的酸性离子液体催化剂的方法。该方法由以下步骤组成：将用过的离子液体催化剂与至少一种金属在再生区中在存在氢的情况下在再生条件下接触足以活化离子液体的时间。该已用过的离子液体的再生也可在存在烃溶剂的情况下进行。

[0012] 美国专利号8088338公开了一种用于再生已被混合聚合物失活的离子液体催化剂的装置。该装置由移动床组成，可在该移动床中喂入离子液体和铝金属的浆液。将溶剂和氢气(任选的)通过反应器的底部喂入，它们移除混合聚合物并再生离子液体。

[0013] 美国专利号8597517公开了一种在用作硫化合物的提取剂后再生离子液体的方法。该方法涉及：将离子化合物溶于丙酮，用氢氧化钠调节pH以形成沉淀，过滤溶液以从溶液中移除沉淀，通过减压蒸发而从滤液中移除溶剂，将所得的残余物溶于丙酮，过滤溶液以移除沉淀，通过添加盐酸而将溶液的pH调节到pH=2-7的范围内，以及将再生的离子液体在减压下加热到70-80℃直至干燥。在US8597517中所公开的方法采用诸如氢氧化钠的强碱，其使铝作为Al(OH)<sub>3</sub>而沉淀并生成HCl。因此，回收和循环利用三氯化铝是困难的。

[0014] 与现有技术的方法相关的缺点在于，回收/再生的催化剂的纯度不佳并且在一定的限度后无法再次使用/循环利用。另外，一些方法需要特殊的设备，从而导致重大的设备支出。此外，在一些现有技术方法中，所用的条件是苛刻的并因此能量效率低下。

[0015] 因此，觉得需要一种用于再生具有高纯度和循环利用能力的离子化合物的简单且经济的方法，并且该方法利用可用于有效地再生离子化合物的另选溶剂和碱。

[0016] 目标：

[0017] 本文中的至少一个实施方案所满足的本公开的一些目标如下：

[0018] 本公开的一个目标是提供一种用于再生离子化合物的方法。

[0019] 本公开的另一个目标是提供一种高效、简单且经济的用于再生离子化合物的方法。

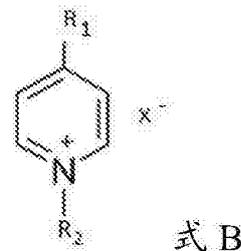
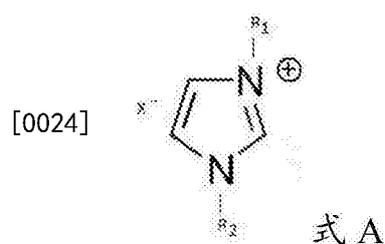
[0020] 本公开的又一个目标是提供一种用于再生离子化合物的高收率方法。

[0021] 本公开的又一个目标是提供一种用于再生具有高纯度的离子化合物的方法。

[0022] 本公开的其他目标和优点通过以下描述将更加显而易见，这些描述无意限制本公开的范围。

## 发明内容

[0023] 本公开提供一种由式A或B的离子化合物、混合聚合物和至少一种金属氯化物的加合物再生选自于由式A的离子化合物和式B的离子化合物组成的组的离子化合物的方法，



[0025] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地为烷基基团，并且X为卤素。

[0026] 所述方法包括以下步骤：

- [0027] a) 向所述加合物添加乙酸乙酯以将混合聚合物溶于乙酸乙酯并将至少一种碱掺入以形成式A或B的离子化合物、金属氯化物和碱的固体络合物；
- [0028] b) 过滤所述络合物以分离络合物残余物和包含混合聚合物的乙酸乙酯；以及
- [0029] c) 用二氯甲烷将所述络合物残余物洗涤至少一次以得到式A或B的离子化合物以及金属氯化物和碱的加合物。
- [0030] 通常， $R_1$ 和 $R_2$ 独立地选自于由甲基、乙基、丙基和丁基组成的组。
- [0031] 通常，卤素选自于由溴和氯组成的组。
- [0032] 通常，金属氯化物为三氯化铝。
- [0033] 通常，碱选自于由三乙胺、叔丁胺、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铵及组合组成的组。
- [0034] 通常，步骤(a)在从20°C至50°C范围内的温度下进行。
- [0035] 通常，该方法还包括回收和循环利用乙酸乙酯和二氯甲烷的步骤。
- [0036] 通常，步骤(a)包括在7至7.5的范围内调节pH值。
- [0037] 通常，所述方法的特征在于离子化合物的回收率在从60%至99%的范围内。

#### 附图说明

- [0038] 图1示出了用于再生离子化合物的本公开的方法。

#### 具体实施方式

- [0039] 本公开提供以简单且有效的方式使失活或用尽的离子化合物再生。
- [0040] 失活或用尽的离子化合物通常受到混合聚合物的污染。该再生离子化合物的方法主要涉及将失活的离子化合物与诸如乙酸乙酯的至少一种溶剂混合并用至少一种碱中和以得到沉淀。将所得的沉淀过滤以得到残余物，然后将残余物用诸如二氯甲烷的溶剂洗涤以得到离子化合物。
- [0041] 本公开关注于使用双溶剂体系。根据本公开，所用的第一种溶剂包括但不限于稀释失活的离子化合物并溶解混合聚合物的乙酸乙酯。然而，据发现，离子化合物不溶于第一溶剂。本公开还利用诸如三乙胺、叔丁胺、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铵及组合的特定的有机碱，以中和离子化合物并利用该碱来形成离子化合物和金属氯化物的络合物。
- [0042] 溶于乙酸乙酯的混合聚合物通过过滤而移除。离子化合物通过用另一种溶剂(即二氯甲烷)洗涤而与络合物分离。碱-金属氯化物加合物作为可用于其他应用的副产物而形成。另选地，金属氯化物可与加合物进一步分离。
- [0043] 据发现，两种不同的溶剂的组合对于从失活的离子化合物获得离子化合物必不可少。另外，还发现，使用诸如NaOH和KOH的强碱使金属沉淀，例如，铝作为 $Al(OH)_3$ 沉淀，而释放出HCl，并且难以回收三氯化铝。因此，该方法变得低效且不经济。
- [0044] 在一个实施方案中，本公开提供一种由式A或B的离子化合物、混合聚合物和至少一种金属氯化物的加合物再生选自于由式A的离子化合物和式B的离子化合物组成的组的化合物的方法，



[0046] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地为烷基基团,并且X为卤素。

[0047] 在一个实施方案中,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地选自于由甲基、乙基、丙基和丁基组成的组,并且卤素选自于由溴和氯组成的组。

[0048] 该方法涉及以下步骤:

[0049] 在第一步骤中,向加合物添加乙酸乙酯以便使加合物中的混合聚合物溶于乙酸乙酯,并将至少一种碱掺入以形成式A或B的离子化合物,金属氯化物和碱的固体络合物。形成络合物的步骤在从20°C至50°C范围内的温度下进行并且其包括在7至7.5的范围内调节pH值。所用的碱包括但不限于三乙胺、叔丁胺、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铵及组合。在一个实施方案中,金属氯化物为三氯化铝。

[0050] 将所得的络合物过滤以分离络合物残余物和包含混合聚合物的乙酸乙酯。

[0051] 在下一步中,将络合物残余物用二氯甲烷洗涤至少一次以得到式A或B的离子化合物,以及金属氯化物和碱的加合物。

[0052] 本公开的方法还包括回收和循环利用乙酸乙酯和二氯甲烷的步骤。

[0053] 本公开的方法借助于非限制性附图(图1)而示出,其中,

[0054] (102)表示预混器,预混器可以是搅拌容器或静态混合器或喷射混合器或泵混合器;

[0055] (104)表示中和反应器,中和反应器可以是搅拌槽反应器或静态混合器或其组合;

[0056] (106)表示第一过滤器,过滤器(106)可以是离心机或加压纽克过滤器 (pressure nutsche filter) 或搅拌纽克过滤干燥器或搅拌薄膜干燥器;

[0057] (108)表示提取器,提取器可以是简单搅拌容器或逆流提取器;

[0058] (110)表示第二过滤器,过滤器(110)可以是离心机或加压纽克过滤器或搅拌纽克过滤干燥器或搅拌薄膜干燥器;

[0059] (112)表示蒸馏塔,蒸馏塔(112)可以是板式塔或填充塔或降膜式蒸发器;

[0060] (114)表示蒸发器,蒸发器(114)可以是单效或多效蒸发器或降膜式蒸发器或搅拌薄膜蒸发器或降膜式蒸发器接着是搅拌薄膜蒸发器;

[0061] (116)表示中和反应器;

[0062] (118)表示第三过滤器,过滤器(118)可以是离心机或加压纽克过滤器或搅拌纽克过滤干燥器或搅拌薄膜干燥器;以及

[0063] (120)表示蒸馏塔,蒸馏可以是板式塔或填充塔或降膜式蒸发器。

[0064] 本公开的方法在下文进行描述。将失活的离子化合物与第一合适的溶剂在预混器(102)中预混以得到混合物。用于与失活的离子化合物混合的合适的溶剂包括但不限于乙酸乙酯。

[0065] 然后将混合物转移到中和反应器(104)并将第一合适的碱喂入中和反应器(104),

在其中发生离子化合物的中和。包含离子化合物的混合物的中和在20℃与50℃之间范围内的温度下进行。用于中和混合物的第一碱包括但不限于三乙胺、叔丁胺、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾和碳酸铵。在中和过程期间,碱-金属络合物形成沉淀。将包含碱-金属络合物的反应物料通过过滤器(106)过滤,在其中反应物料分离成残余物和滤液。将残余物用洗涤溶剂反复地洗涤,以确保完全移除混合聚合物。

[0066] 过滤后得到的滤液含有溶剂和溶解的混合聚合物,该滤液在蒸馏塔(112)中进行蒸馏以回收溶剂。回收的溶剂然后循环利用以供进一步使用。

[0067] 过滤后所得的残余物然后用第二合适的溶剂在提取器(108)中处理,再通过过滤器(110)过滤以移除离子化合物,得到含有碱-金属络合物的残余物以及含有第二溶剂和离子化合物的滤液。将残余物用洗涤溶剂重复洗涤,以确保残余物中不留下离子化合物的痕迹。虽然用于洗涤残余物的洗涤溶剂可与用于提取的第二溶剂不同,但是将相同的溶剂用于提取和洗涤两者出于经济和方法可行性的原因将是有利的。将包含溶剂和离子化合物盐的滤液喂入蒸发器(114),在其中回收溶剂。然后将回收的溶剂循环利用到本公开的方法中,任选地在进一步纯化后。在回收溶剂后所得的化合物是再生的离子化合物。

[0068] 将包含碱-金属络合物的残余物与第二碱的稀甲醇溶液在中和反应器(116)中接触,在其中络合物与第二碱反应得到包含金属氢氧化物固体、碱和甲醇的浆液。用于与碱-金属络合物反应的第二碱为强碱,其包括但不限于氢氧化钠和氢氧化钾。络合物与第二碱的反应在20℃至50℃范围内的温度下进行。然后将浆液物料通过过滤器(118)过滤以分离金属氢氧化物固体和第一碱。在过滤后得到的滤液包含第一碱和甲醇的混合物,然后将该混合物在塔(120)中分离。在塔(120)中分离的第一碱然后可循环利用以中和包含失活的离子化合物的混合物。分离的甲醇也可循环利用和再次使用。

[0069] 本公开的细节将通过不限制本公开范围的实施例进一步阐释。

[0070] 实施例1:

[0071] 在本实验中,制备基于氯铝酸盐的离子化合物,通过将其反复用于烷基化反应而失活,然后将失活的离子化合物通过本公开的方法再生。

[0072] 步骤i:用1-丁基-3-甲基咪唑溴盐[BMIM]Br制备氯铝酸盐离子化合物

[0073] 装置由配有顶置式搅拌器的5L三颈圆底烧瓶组成并置于0-5℃的冰浴中。夹住烧瓶以在搅拌下提供稳定性。将整个组件保持在氮气氛围下。称取680g[BMIM]Br,并通过漏斗小心装入烧瓶中。称取830g AlCl<sub>3</sub>,并在恒定搅拌下缓慢加入烧瓶中。AlCl<sub>3</sub>的装入在1.5小时内完成。将混合物进一步搅拌2小时以将原料正确混合。将最终的催化剂保持在氮气条件下。

[0074] 步骤ii:通过将步骤(i)中制备的离子化合物反复用于烷基化反应而使其失活

[0075] 将92升含有10-15% C<sub>10</sub>至C<sub>14</sub>烯烃的烯烃料流和36升苯加到保持在加热套内的250升圆底反应器中。启动搅拌器,并打开加热盘管。当混合物达到45℃的温度时,将1.3kg步骤(i)中制备的催化剂装入并搅拌10分钟。10分钟后,分离烃和催化剂层,并利用相同量的新鲜烯烃料流和苯对底部催化剂层进行再循环利用。

[0076] 步骤iii:采用三乙胺使用本公开的方法再生离子化合物

[0077] 将209g失活的氯铝酸盐离子化合物催化剂与1-丁基-3-甲基咪唑溴盐(在步骤ii中所得的)和269.1g乙酸乙酯装入配备顶置式搅拌器的2升中和反应器(104)中,将反应器

置于维持在25-30℃的水浴中。将混合物搅拌5分钟。将三乙胺缓慢加入中和反应器直到反应物料的pH从酸性(pH:1-2)变为中性(pH:7-7.5)。将大约192.13g三乙胺在1小时的时间段内加入。一旦实现中性pH,即停止三乙胺的添加,并将反应物进一步搅拌45分钟。在不搅拌的情况下将反应物料保持1.5小时以使固体沉降在底部。然后将反应物料从反应器转移到纽克过滤器(106)并在真空下过滤。将残余物用640.45g乙酸乙酯洗涤。将获自于纽克过滤器(106)的滤液装入蒸馏塔(112),在其中将乙酸乙酯在大气条件下作为馏出物而分离。底部残余物含有26g混合聚合物和烃混合物。

[0078] 将获自于纽克过滤器(106)的残余物装入配备顶置式搅拌器的提取器(108)。向其中加入532g二氯甲烷,并搅拌30分钟。将温度维持在25-30℃。将获自于提取器的浆液装入纽克过滤器(110)并在真空下过滤。在过滤期间,将残余物用308g二氯甲烷洗涤。将获自于纽克过滤器(110)的滤液(二氯甲烷层)装入配有卧式冷凝器的蒸发塔(114)。通过蒸馏回收二氯甲烷。得到82.5g残余物,分析其Br和Al含量。所得的收率为78%。

[0079] 将274g获自于过滤器(110)的滤饼装入中和反应器(116),然后添加375g20%的KOH甲醇溶液,并搅拌30分钟的时间段以得到浆液。然后将浆液在真空下通过纽克过滤器(118)过滤。使所得的滤液接受蒸馏塔(120)处理以作为馏出物回收甲醇,并回收到180g作为底部产物的三乙胺(纯度90%),其可在单独的塔中进一步蒸馏以得到纯的TEA。

[0080] 实施例2:通过用三乙胺中和而从新鲜的催化剂中回收[BMIM]Br

[0081] 在本实验中,将实验1的步骤(i)中制备的离子化合物不失活而直接再生,以研究本公开的方法的效率。

[0082] 将10.0g获自于实验1的步骤(i)的新鲜催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29℃的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将12.6g三乙胺缓慢加入并搅拌30分钟。将因而得到的混合物过滤并分离乙酸乙酯。将所得的固体用200ml二氯甲烷分批洗涤以从固体混合物中提取[BMIM]Br。蒸馏出因而得到的二氯甲烷层得到4g[BMIM]Br盐。所得的收率为88%。

[0083] 实施例3:采用碳酸钠使用本公开的方法再生离子化合物[BMIM]Br

[0084] 本实验中所用的方法除了使用碳酸钠溶液而不是三乙胺外与实验1的步骤(iii)中所述的相同。

[0085] 将100g在实验1的步骤(ii)中所得的失活催化剂装入500ml锥形瓶。通过混合133.3g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和350ml水而制备 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液,并放在一边。将制得的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液缓慢加入容纳有失活催化剂的锥形瓶。一旦完成添加后,即将100ml乙酸乙酯加入烧瓶,并搅拌1小时,使之静置1小时。分离水和乙酸乙酯层,并使水层接受蒸馏以得到固体混合物。将固体混合物用75ml二氯甲烷洗涤以提取[BMIM]Br,并蒸馏出所得的二氯甲烷层而得到25g[BMIM]Br盐。蒸馏出乙酸乙酯层而得到11g混合聚合物和有机物。分析所得的[BMIM]Br盐的Br和Al含量。所得的收率为62.5%。

[0086] 实施例4:采用叔丁胺使用本公开的方法再生离子化合物[BMIM]Br

[0087] 本实验中所用的方法除了使用叔丁胺而不是三乙胺外与实验1的步骤(iii)中所述的相同。

[0088] 将10.19g在实验1的步骤(ii)中所得的失活催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29℃的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将25ml叔丁胺缓慢加

入并搅拌30分钟。过滤因此得到的混合物,并且过滤后得到的乙酸乙酯层包含混合聚合物和有机物。将所得的固体用100ml二氯甲烷洗涤以从固体混合物中提取[BMIM]Br。蒸馏出因此得到的二氯甲烷层而得到1.1g[BMIM]Br盐。

[0089] 实施例5:采用氨溶液使用本公开的方法再生离子化合物[BMIM]Br

[0090] 本实验中所用的方法除了使用氨溶液而不是三乙胺外与实验1的步骤(iii)中所述的相同。

[0091] 将10.09g在实验1的步骤(ii)中所得的失活催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29℃的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将4.25g 25%NH<sub>3</sub>溶液缓慢加入并搅拌30分钟。过滤因此得到的混合物。过滤后得到的乙酸乙酯层包含混合聚合物和有机物。将所得的固体用200ml二氯甲烷分批洗涤以从固体混合物中提取[BMIM]Br。蒸馏出因此得到的二氯甲烷层而得到1.1g[BMIM]Br盐。

[0092] 实施例6:

[0093] 在本实验中,制备基于氯铝酸盐的离子化合物,通过将其反复用于烷基化反应而失活,然后将失活的离子化合物通过本公开的方法再生。

[0094] 步骤i:用1-丁基-3-甲基咪唑氯盐[BMIM]Cl制备氯铝酸盐离子化合物

[0095] 将由配有顶置式搅拌器的5L三颈圆底烧瓶组成的装置置于0-5℃的冰浴中。夹住烧瓶以在搅拌下提供稳定性。将整个组件保持在氮气氛围下。称取542g[BMIM]Cl,并通过漏斗小心装入烧瓶中。称取830g AlCl<sub>3</sub>,并在恒定搅拌下缓慢加入烧瓶中。AlCl<sub>3</sub>的装入在1.5小时内完成。将混合物进一步搅拌2小时以将原料正确混合。将最终的催化剂(离子化合物)保持在氮气条件下。

[0096] 步骤ii:通过将步骤(i)中制备的离子化合物反复用于烷基化反应而使其失活

[0097] 将92升含有10-15% C<sub>10</sub>至C<sub>14</sub>烯烃的烯烃料流和36升苯加到保持在加热套内的250升圆底反应器中。启动搅拌器,并打开加热盘管。当混合物达到45℃的温度时,将1.3kg步骤(i)中制备的催化剂装入并搅拌10分钟。10分钟后,分离烃和催化剂层,并利用相同量的新鲜烯烃料流和苯对底部催化剂层进行再循环利用。

[0098] 步骤iii:采用三乙胺使用本公开的方法再生离子化合物

[0099] 将209g失活的氯铝酸盐离子化合物催化剂与1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(在步骤ii中所得的)和269.1g乙酸乙酯装入配备顶置式搅拌器的2升中和反应器(104)中,将反应器置于维持在25-30℃的水浴中。将混合物搅拌5分钟。将三乙胺缓慢加入中和反应器直到反应物料的pH从酸性(pH:1-2)变为中性(pH:7-7.5)。将大约192.13g三乙胺在1小时的时间段内加入。一旦实现中性pH,即停止三乙胺的添加,并将反应物进一步搅拌45分钟。在不搅拌的情况下将反应物料保持1.5小时以使固体沉降在底部。然后将反应物料从反应器转移到纽克过滤器(106)并在真空下过滤。将残余物用640.45g乙酸乙酯洗涤。将获自于纽克过滤器(106)的滤液装入蒸馏塔(112),在其中将乙酸乙酯在大气条件下作为馏出物而分离。底部残余物含有26g混合聚合物和烃混合物。

[0100] 将获自于纽克过滤器(106)的残余物装入配备顶置式搅拌器的提取器(108)。向其中加入532g二氯甲烷,并搅拌30分钟。将温度维持在25-30℃。将获自于提取器的浆液装入纽克过滤器(110)并在真空下过滤。在过滤期间,将残余物用308g二氯甲烷洗涤。将获自于纽克过滤器(110)的滤液(二氯甲烷层)装入配有卧式冷凝器的蒸发塔(114)。通过蒸馏回收

二氯甲烷。得到82.5g残余物,分析其Cl和Al含量。所得的收率为80%。

[0101] 将274g获自于过滤器(110)的残余物装入中和反应器(116),然后添加375g20%的KOH甲醇溶液,并搅拌30分钟的时间段以得到浆液。然后将浆液在真空下通过纽克过滤器(118)过滤。使所得的滤液接受蒸馏塔(120)处理以作为馏出物回收甲醇,并回收到180g作为底部产物的三乙胺(纯度90%)。

[0102] 实施例7:通过用三乙胺中和而从新鲜的催化剂中回收[BMIM]Cl

[0103] 在本实验中,将实施例6的步骤(i)中制备的离子化合物不失活而直接再生,以研究本公开的方法的效率。

[0104] 将10.0g获自于实施例6的步骤(i)的新鲜催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29°C的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将12.6g三乙胺缓慢加入并搅拌30分钟。过滤因而得到的混合物。因而得到的乙酸乙酯层包含混合聚合物和有机物。将所得的固体用200ml二氯甲烷分批洗涤以从固体混合物中提取[BMIM]Cl。蒸馏出因而得到的二氯甲烷层得到3.8g[BMIM]Cl盐。所得的收率为87%。

[0105] 实施例8:采用碳酸钠使用本公开的方法再生离子化合物[BMIM]Cl

[0106] 本实验中所用的方法除了使用碳酸钠溶液而不是三乙胺外与实施例6的步骤(iii)中所述的相同。

[0107] 将100g在实施例6的步骤(ii)中所得的失活催化剂装入500ml锥形瓶。通过混合133.3g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和350ml水而制备 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液,并放在一边。将制得的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液缓慢加入容纳有失活催化剂的锥形瓶。一旦完成添加后,即将100ml乙酸乙酯加入烧瓶,并搅拌1小时,然后使之静置1小时。分离水和乙酸乙酯层,并使水层接受蒸馏以得到固体混合物。将固体混合物用75ml二氯甲烷洗涤以提取[BMIM]Cl,并蒸馏出所得的二氯甲烷层而得到24g[BMIM]Cl盐。蒸馏出乙酸乙酯层而得到11g混合聚合物和有机物。分析所得的[BMIM]Cl盐的Cl和Al含量。所得的收率为63%。

[0108] 实施例9:采用叔丁胺使用本公开的方法再生离子化合物[BMIM]Cl

[0109] 本实验中所用的方法除了使用叔丁胺而不是三乙胺外与实施例6的步骤(iii)中所述的相同。

[0110] 将10.19g在实施例6的步骤(ii)中所得的失活催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29°C的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将25ml叔丁胺缓慢加入并搅拌30分钟。过滤因此得到的混合物,并且过滤后得到的乙酸乙酯层包含混合聚合物和有机物。将所得的固体用100ml二氯甲烷洗涤以从固体混合物中提取[BMIM]Cl。蒸馏出因此得到的二氯甲烷层而得到1.2g[BMIM]Cl盐。

[0111] 实施例10:采用氨溶液使用本公开的方法再生离子化合物[BMIM]Cl

[0112] 本实验中所用的方法除了使用氨溶液而不是三乙胺外与实施例6的步骤(iii)中所述的相同。

[0113] 将10.09g在实施例6的步骤(ii)中所得的失活催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29°C的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将4.25g 25% $\text{NH}_3$ 溶液缓慢加入并搅拌30分钟。过滤因而得到的混合物。过滤后得到的乙酸乙酯层包含混合聚合物和有机物。将所得的固体用200ml二氯甲烷分批洗涤以从固体混合物中提取[BMIM]Cl。蒸馏出因此得到的二氯甲烷层而得到1.2g[BMIM]Cl盐。

[0114] 实施例11:

[0115] 在本实验中,制备基于氯铝酸盐的离子化合物,通过将其反复用于烷基化反应而失活,然后将失活的离子化合物通过本公开的方法再生。

[0116] 步骤i:用1-丁基-4-甲基氯化吡啶 [BMPy]Cl制备氯铝酸盐离子化合物

[0117] 将由配有顶置式搅拌器的5L三颈圆底烧瓶组成的装置置于0-5℃的冰浴中。夹住烧瓶以在搅拌下提供稳定性。将整个组件保持在氮气氛围下。称取576.2g [BMPy]Cl,并通过漏斗小心装入烧瓶中。称取830g AlCl<sub>3</sub>,并在恒定搅拌下缓慢加入烧瓶中。AlCl<sub>3</sub>的装入在1.5小时内完成。将混合物进一步搅拌2小时以将原料正确混合。将最终的催化剂(离子化合物)保持在氮气条件下。

[0118] 步骤ii:通过将步骤(i)中制备的离子化合物反复用于烷基化反应而使其失活

[0119] 将92升含有10-15% C<sub>10</sub>至C<sub>14</sub>烯烃的烯烃料流和36升苯加到保持在加热套内的250升圆底反应器中。启动搅拌器,并打开加热盘管。当混合物达到45℃的温度时,将1.3kg步骤(i)中制备的催化剂装入并搅拌10分钟。10分钟后,分离烃和催化剂层,并利用相同量的新鲜烯烃料流和苯对底部催化剂层进行再循环利用。

[0120] 步骤iii:采用三乙胺使用本公开的方法再生离子化合物

[0121] 将209g失活的氯铝酸盐离子化合物催化剂与1-丁基-4-甲基氯化吡啶(在步骤ii中所得的)和269.1g乙酸乙酯装入配备顶置式搅拌器的2升中和反应器(104)中,将反应器置于维持在25-30℃的水浴中。将混合物搅拌5分钟。将三乙胺缓慢加入中和反应器直到反应物料的pH从酸性(pH:1-2)变为中性(pH:7-7.5)。将大约192.13g三乙胺在1小时的时间段内加入。一旦实现中性pH,即停止三乙胺的添加,并将反应物进一步搅拌45分钟。在不搅拌的情况下将反应物料保持1.5小时以使固体沉降在底部。然后将反应物料从反应器转移到纽克过滤器(106)并在真空下过滤。将残余物用640.45g乙酸乙酯洗涤。将获自于纽克过滤器(106)的滤液装入蒸馏塔(112),在其中将乙酸乙酯在大气条件下作为馏出物而分离。底部残余物含有26g混合聚合物和烃混合物。

[0122] 将获自于纽克过滤器(106)的残余物装入配备顶置式搅拌器的提取器(108)。向其中加入532g二氯甲烷,并搅拌30分钟。将温度维持在25-30℃。将获自于提取器的浆液装入纽克过滤器(110)并在真空下过滤。在过滤期间,将残余物用308g二氯甲烷洗涤。将获自于纽克过滤器(110)的滤液(二氯甲烷层)装入配有卧式冷凝器的蒸发塔(114)。通过蒸馏回收二氯甲烷。得到84.5g残余物,分析其Cl和Al含量。所得的收率为83%。

[0123] 将278g获自于过滤器(110)的残余物装入中和反应器(116),然后添加375g20%的KOH甲醇溶液,并搅拌30分钟的时间段以得到浆液。然后将浆液在真空下通过纽克过滤器(118)过滤。使所得的滤液接受蒸馏塔(120)处理以作为馏出物回收甲醇,并回收到180g作为底部产物的三乙胺(纯度90%)。

[0124] 实施例12:通过用三乙胺中和而从新鲜的催化剂中回收[BMPy]Cl

[0125] 在本实验中,将实施例11的步骤(i)中制备的离子化合物不失活而直接再生,以研究本公开的方法的效率。

[0126] 将11.0g获自于实施例6的步骤(i)的新鲜催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29℃的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将12.9g三乙胺缓慢加入并搅拌30分钟。过滤因而得到的混合物。因而得到的乙酸乙酯层包含混合聚合物和有机

物。将所得的固体用200ml二氯甲烷分批洗涤以从固体混合物中提取[BMPy]Cl。蒸馏出因而得到的二氯甲烷层而得到3.7g[BMP]Cl盐。所得的收率为85%。

[0127] 实施例13:采用碳酸钠使用本公开的方法再生离子化合物[BMPy]Cl

[0128] 本实施例中所用的方法除了使用碳酸钠溶液而不是三乙胺外与实施例6的步骤(iii)中所述的相同。

[0129] 将100g在实施例6的步骤(ii)中所得的失活催化剂装入500ml锥形瓶。通过混合133.3g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和350ml水而制备Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液,并放在一边。将制得的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液缓慢加入容纳失活催化剂的锥形瓶。一旦完成添加后,即将100ml乙酸乙酯加入烧瓶,并搅拌1小时,然后使之静置1小时。分离水和乙酸乙酯层,并使水层接受蒸馏以得到固体混合物。将固体混合物用75ml二氯甲烷洗涤以提取[BMPy]Cl,并蒸馏出所得的二氯甲烷层得到23g[BMPy]Cl盐。蒸馏出乙酸乙酯层得到11.5g混合聚合物和有机物。分析所得的[BMPy]Cl盐的Cl和Al含量。所得的收率为62%。

[0130] 实施例14:采用叔丁胺使用本公开的方法再生离子化合物[BMPy]Cl

[0131] 本实施例中所用的方法除了使用叔丁胺而不是三乙胺外与实施例11的步骤(iii)中所述的相同。

[0132] 将10.5g在实施例11的步骤(ii)中所得的失活催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29°C的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将25ml叔丁胺缓慢加入并搅拌30分钟。过滤因此得到的混合物,并且过滤后得到的乙酸乙酯层包含混合聚合物和有机物。将所得的固体用100ml二氯甲烷洗涤以从固体混合物中提取[BMPy]Cl。蒸馏出因此得到的二氯甲烷层而得到1.3g[BMPy]Cl盐。

[0133] 实施例15:采用氨溶液使用本公开的方法再生离子化合物[BMPy]Cl

[0134] 本实施例中所用的方法除了使用氨溶液而不是三乙胺外与实施例11的步骤(iii)中所述的相同。

[0135] 将10.5g在实施例11的步骤(ii)中所得的失活催化剂与50ml乙酸乙酯一起装入维持在29°C的配有顶置式搅拌器的250ml圆底烧瓶中。在1小时的时间段内将4.4g 25%NH<sub>3</sub>溶液缓慢加入并搅拌30分钟。过滤因而得到的混合物。过滤后得到的乙酸乙酯层包含混合聚合物和有机物。将所得的固体用200ml二氯甲烷分批洗涤以从固体混合物中提取[BMPy]Cl。蒸馏出因此得到的二氯甲烷层得到1.3g[BMPy]Cl盐。

[0136] 在本说明书全文中,词语“包含”或变型形式诸如“包括”或“含有”将被理解为意在包含所述的要素、整数或步骤,或要素、整数或步骤的群组,但不排除任何其他要素、整数或步骤,或要素、整数或步骤的群组。

[0137] 表述“至少”或“至少一种(个)”的使用是表示一种(个)或多种(个)要素或成分或量的使用,同样地这种使用可以在本公开的实施方案中用来实现一个或多个期望的目标或结果。

[0138] 已包括在本说明书中的对文献、行为、材料、装置、制品等的任何论述仅仅是出于提供本公开的背景的目的。它不应被视为承认任何或所有这些内容构成现有技术基础的一部分或为本公开相关领域中的常用一般性知识,就像它存在于本申请的优先权日之前的任何地方。

[0139] 针对各种物理参数、尺寸或量所提及的数值仅为近似值,并且设想到高于/低于指

派给这些参数、尺寸或量的数值的值落在本公开的范围內,除非本说明书中有特定相反的陈述。

[0140] 虽然本文已经着重强调了优选的实施方案的具体特征,但是可以理解的是,可以添加许多附加的特征,并且在不偏离本公开的原理的情况下,可以对优选的实施方案作出许多改变。对本领域的技术人员而言,通过本文的公开内容,对本公开的优选方案进行的这些和其他修改将是显而易见的,为此,应当清楚地理解,以上所述事项仅应被解释为是对本公开的说明,而非限制。

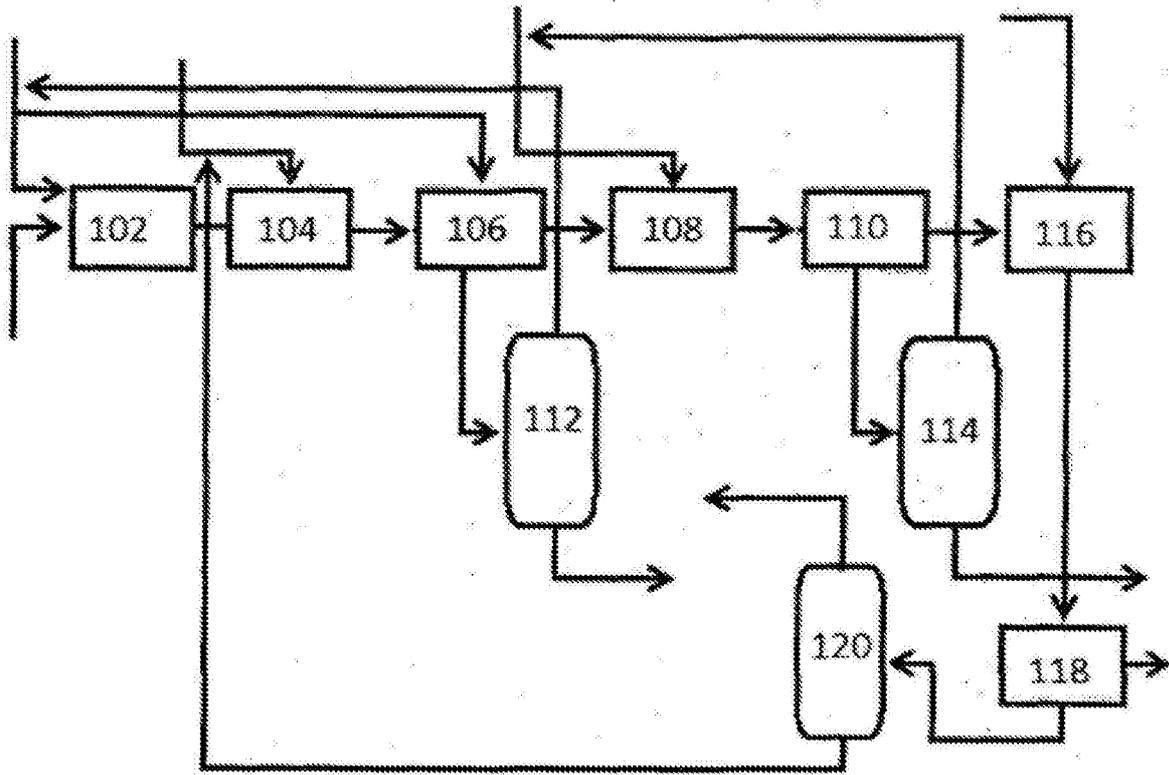


图1