

再生和维持离子液体催化剂的 活性及生产烷基化油的方法

技术领域

本发明涉及催化剂的再生方法，更具体是提供一种实现对离子液体催化剂的再生和维持活性，进而实现连续生产烷基化油的方法，属于石油化工领域。

背景技术

在石油炼制工业中，C4 烷烃与烯烃的烷基化（也称 C4 烷基化、通常采用异丁烷较多，也称异丁烷烷基化）是生产清洁高辛烷值汽油调和组分的重要工艺过程之一。该烷基化过程得到的烷基化油是一种燃油产品，是指由 C4 烯烃与烷烃经酸性催化剂催化制得的液体产品，可以说是一种特定的烷基化产物，其中的 C8 组分的选择性和 TMP/DMH（三甲基戊烷/二甲基己烷）的比例标志烷基化油产品品质的重要指标。

氢氟酸和浓硫酸是烷基化反应生产烷基化油的传统工业催化剂，尽管氢氟酸和浓硫酸在活性、选择性和催化剂寿命上都表现出了良好的性能，但生产过程中氢氟酸和浓硫酸所造成的环境污染、设备腐蚀和人身伤害等问题，也使得 C4 烷基化工业应用受到了很大限制。

离子液体（Ionic Liquids）作为一类新型化合物体系具有的环境友好、腐蚀性低、毒性小、酸性与物理化学性质可调整、易与产品分离、循环利用率高等特点，使其可能成为一类理想的新型催化材料来替代氢氟酸和浓硫酸等液体强酸，用来催化 C4 烷基化反应。关于利用酸性离子液体催化异构烷烃与烯烃之

间的烷基化反应，已经有很多研究报道，主要的研究重点都放在如何选择和制备相关的离子液体催化剂，从而能提高催化活性、加速烷基化反应进程。美国专利 USP 7285698、USP 20040133056A1 和中国专利 02149296.4 更进一步公开了利用复合离子液体（阴离子来自二种以上的金属化合物）为催化剂，催化异丁烷与丁烯的烷基化反应的方法，通过对复合离子液体结构的选择，烷基化产品——烷基化油的收率可以达到烯烃进料体积的 170-180%，烷基化油中 C8 组分所占的比例可以达到 60-80%，其突出的优点是 C8 组分中三甲基戊烷的比例达到 70% 以上，RON（研究法辛烷值）可以达到 93-98。

无论是采用简单离子液体（阴离子来自单一金属化合物）还是复合离子液体作催化剂，离子液体在催化烷基化反应中难以避免的问题是催化剂的失活。每克离子液体催化剂处理原料量很难超过 100 克，导致离子液体催化剂的频繁更换和再生，这种状况显然不利于工业化生产的发展。也有一些研究针对其所认定的离子液体催化剂失活的原因，提供了相应的解决方案。例如，中国专利申请 200710063459.6 中公开了一种以金属铝或三氯化铝为铝源，补充因油相夹带和离子液体遇水分解所损失的三氯化铝，从而延长催化剂寿命的方法。该案的发明人发现，氯铝酸离子液体催化剂失活的主要原因是由于其中作为活性组分的三氯化铝的流失导致反应活性下降，而导致三氯化铝流失的因素主要是反应原料中不可避免的水造成了三氯化铝的水解，另一个可能的原因是三氯化铝被反应体系中可能存在的给电能力较强的物质络合而带入油相中。所以，该专利申请提供了一种可在线连续再生离子液体催化剂生产烷基化油剂的方法。以金属铝或三氯化铝为铝源，补充因油相夹带和离子液体

遇水分解所损失的 AlCl_3 ，从而实现连续补铝延长催化剂寿命。该专利申请还认为，该方法同时能够减少催化反应体系中 HCl 的量，使目标产物异辛烷在产品中的选择性维持在较高的水平，并且降低了因 HCl 存在的腐蚀性。在中国专利申请 CN 200680051282.1、CN 200680052353.X、美国专利 USP 20070142211 和 USP 20070142214 等一系列专利技术公开中则认为用于烷基化的离子液体催化剂失活是由于离子液体的阴离子组分被混合聚合物钝化所导致，所以，均记载了通过移除混合聚合物进而恢复离子液体的催化活性的方法。

所以，有效解决离子液体的失活现象，对于推广和促进离子液体在催化烷基化生产烷基化油领域的工业应用，将会产生非常重要的影响。

发明内容

本发明所解决的主要技术问题在于，针对酸性离子液体催化烷基化反应的机理，提供一种能有效实现再生和维持离子液体催化剂催化活性的方法，从而能有效延长酸性离子液体催化剂的使用寿命。

本发明同时还提供了一种利用烷基化反应生产烷基化油的方法，采用酸性离子液体作催化剂，在烷基化过程当中通过补充卤化氢或卤代烃，有效延长酸性离子液体催化剂的使用寿命，提高了单位质量离子液体对原料的处理量，并且该方法操作简便，对烷基化油的品质没有影响，对于实现工业化应用。

本发明提供了一种再生和维持酸性离子液体催化剂催化活性的方法，所述酸性离子液体用于烷基化反应制备烷基化油的催化，其特征在于，在烷基化反应过程中向酸性离子液体催化

剂或烷基化反应原料中补充卤化氢或卤代烃。

酸性离子液体催化烷基化反应遵循正碳离子机理，其催化反应过程中离子液体的 Lewis 酸和 Brönsted 酸共同起作用，离子液体的 Lewis 酸酸性主要决定了产品的选择性，而离子液体的 Brönsted 酸酸性是决定正碳离子能否生成得主要因素。本案发明人通过研究发现，在离子液体催化烷基化过程当中，烷基化油产品（不包含过量异丁烷）中一般含有 0.01~1wt% 的卤元素，导致随反应的进行离子液体的 Brönsted 酸会逐步流失，离子液体失活。所以，本发明的方法是对离子液体的 Brönsted 酸酸性进行再生，实验证明这是延长离子液体的使用寿命的一种行之有效的方法。

基于以上的研究结果，本发明的方法对于卤化氢或卤代烃的补充量要求控制在一个合理的范围，一般是以烷基化油的生成量为基准，优选地，卤化氢的补充量为烷基化油生成量的 0.01-1wt%；以所含卤素的质量为基准，卤代烃的补充量为烷基化油生成量的 0.01-1wt%。

本发明的上述方法适用于各种烷基化反应中使用的酸性离子液体催化剂，尤其适用于制备烷基化油的烷基化过程中使用的酸性离子液体催化剂的再生。所以，本发明进一步提供了一种利用烷基化反应生产烷基化油的方法，以异丁烷和 C4 烯烃为原料，以酸性离子液体为催化剂，其特征在于，在所述烷基化反应过程中，向离子液体催化剂或反应原料中补充卤化氢或卤代烃，实现该酸性离子液体催化剂的再生。

利用烷基化反应制备烷基化油已经是一项开始被业内关注和重点研究的技术，对该技术的研究和改进，在本发明之前也已经有大量的相关专利公开，尤其是针对所用离子液体催化剂

的改进，例如前面已经引用的几篇关于利用复合离子液体做催化剂制备烷基化油的方法，就是在已经被公开的现有技术基础上进一步记载采用所描述的复合离子液体催化剂对 C4 烯烃与异丁烷的烷基化结果的影响，本发明实际上是在这些有关烷基化反应以及生产烷基化油的在先公开技术基础上提出的，主要针对了这些现有技术中所使用的酸性离子液体催化剂的再生以及维持其催化活性的问题，在已经公知的烷基化过程中以适当方式补充卤化氢或卤代烃，对于离子液体催化剂的制备以及烷基化反应条件和装置等技术和要求不再做过多的说明，但尤其将美国专利 USP 7285698、USP 20040133056A1 和中国专利 02149296.4 全文引入合并于此。

本发明所述烷基化过程，优选地，酸性离子液体的阳离子来源于含烷基的胺的氢卤化物、咪唑的氢卤化物或吡啶的氢卤化物，而阴离子来自一种或一种以上的金属化合物。

根据本发明的方法，其中，所述酸性离子液体的阴离子可以来自两种以上金属化合物，且其中至少一种金属化合物选自铝的氯化物或溴化物，其它金属化合物则来自铜、铁、锌、镍、钛或银的卤化物、硫酸盐或硝酸盐。该阴离子部分中，铝金属化合物与其它金属化合物的摩尔比各为 1:100-100:1，优选为 1:1-100:1，更优选为 5:1-50:1。根据本发明的方法，所述烷基化反应的原料基本上为异丁烷与 C4 烯烃的混合物，C4 烯烃包括各种正构和异构烯烃，可以是 2-丁烯、异丁烯、1-丁烯等其中的一种或它们二种或二种以上的混合物，在实际生产的原料中可以允许含少量的丙烯；而异丁烷在制备中通常需要过量（也可以允许含有少量的丙烷、戊烷等其他碳数的烷烃），即，反应原料中烷烯摩尔比应该大于 1，一般可以是 1:1-40:1；反应温

度可以确定在-20-100℃，优选的温度范围是 0-50℃；反应压力的选取应该以保证反应条件下反应原料保持液体状态为下限，一般可以为 0.1-1.6Mpa；同时配合本发明提供的对离子液体再生方案，更利于在达到提高烷基化反应的选择性及产物收率的目的的同时，提高反应效率，降低反应成本。

本发明所确定为实现再生酸性离子液体和维持该离子液体活性所补充的卤化氢为氯化氢或溴化氢，而所述卤代烃选自至少包含 4 个碳的氯代烃或溴代烃。优选所用卤代烃结构中，连接卤素的碳可以是仲或叔碳，更好是叔碳，所述卤代烃优选是满足上述要求的卤代烷烃，尤其是 4-8 个碳的卤代烷烃，例如，可以采用 2-氯（溴）-2-甲基-丙烷、2-氯（溴）-2-甲基-己烷、2-溴丁烷、2-氯丁烷等。

本发明提供了一种可以实现连续烷基化反应的方法，在以异丁烷和 C4 烯烃为原料，以上述任何可行的酸性离子液体为催化剂催化烷基化反应的过程中，通过向酸性离子液体催化体系补充卤化氢或卤代烃的方法，从而实现再生离子液体催化剂并连续生产烷基化油。根据实际生产的条件和需要，所述补充卤化氢或卤代烃的方法可以为间歇，半连续或连续操作。

本发明的烷基化过程中，向离子液体催化剂或反应原料中补充卤化氢或卤代烃的方法，可以包括以下步骤：

步骤一、使用酸性离子液体催化烷基化反应一段时间后停止进料；

步骤二、向离子液体催化剂中通入卤化氢或卤代烃并充分搅拌混合；

步骤三、继续使用该通入了卤化氢或卤代烃的酸性离子液体催化烷基化反应并重复步骤一、二。

对上述间歇处理过程，从实现对酸性离子液体的再生考虑，理论上可以待离子液体表现出部分失活或完全失活时停止反应，也可以在离子液体表现出至少部分失活前停止反应对催化剂实施再生，但为了确保烷基化油的 C8 组分选择性，避免烯烃的引入，实际生产中可以根据生产工艺确定在离子液体失活前即进行再生时机。本发明对离子液体的失活与否以烷基化过程的烯烃转化率为标准，即，烯烃转化率为 0，视为催化剂完全失活，系统转化率 100% 视为催化剂没有失活，二个结果之间的情况视为催化剂的部分失活。

本发明的烷基化过程中，向离子液体催化剂或反应原料中补充卤化氢或卤代烃的方法，可以包括以下步骤：

在实施烷基化反应的同时连续向离子液体催化剂或反应原料中通入卤化氢或卤代烃。

本发明的烷基化过程中，向离子液体催化剂或反应原料中补充卤化氢或卤代烃的方法，可以包括以下步骤：

步骤一、使用酸性离子液体催化烷基化反应的同时分离出一部分离子液体催化剂；

步骤二、向分离出离子液体催化剂中通入卤化氢或卤代烃并充分混合；

步骤三、将该通入了卤化氢或卤代烃的离子液体回注反应体系并重复步骤一、二。

其中，步骤一、二、三可以是间歇的，也可以是连续的操作。

同样的，该过程也可称半连续处理，对于从反应体系中分离出催化剂的量，对不同原料送料量，理论上讲从反应体系中分离“一部分”催化剂，可以是体系中催化剂总量的 1-99%，但

是从实际生产的工艺设计上, 优选从体系中分离并再生的催化剂为体系中催化剂总量的 1-50%。

附图说明

图 1 为本发明利用间歇或连续补充卤化氢或卤代烃实现再生和维持离子液体催化剂活性实施方案的示意框图。

图 2 为本发明利用半连续补充卤化氢或卤代烃实现再生和维持离子液体催化剂活性实施方案的示意框图。

具体实施方式

下面通过具体实例进一步说明本发明的实施方案和所具有的有益效果, 但不能理解为对本发明实施范围的限定。

实施例中所使用的酸性离子液体催化剂均参照美国专利 USP 7285698、USP 20040133056A1 和中国专利 02149296.4 记载的方法合成或通过商购。实施例通过气相色谱测定烷基化油产品的组成, 催化剂活性以丁烯的转化率为标准。丁烯转化率定义如下:

$$\text{转化率} = \frac{\text{初始丁烯质量} - \text{反应后丁烯质量}}{\text{初始丁烯质量}} \times 100\%$$

一、间歇补充卤化氢或卤代烃实现烷基化反应制备烷基化油

实施例 1:

将阳离子由 Et_3NHCl 提供, 阴离子由 AlCl_3 和 CuCl 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应, 离子液体的加入量为 200g, 反应压力为 0.5MPa, 反应温度 25℃, 原料为异丁烷和 2-丁烯的混合物, 烷烯摩尔比为 20:1,

采集用新鲜催化剂催化烷基化反应得到的烷基化产品，分析其组成，结果见表 1。

从表 1 可以看到，在每克离子液体催化剂处理原料量达到 50 克时，催化剂活性明显下降，在每克离子液体催化剂处理原料量达到 60 克时，丁烯的转化率趋于 0，说明催化剂完全失活，共得到烷基化油产品 1120g。

表 1 新鲜离子液体催化烷基化连续评价

原料处理量， g 原料/g 离子液体	丁烯转化率， %	C8 选择性， wt%	TMP/DMH
10	100	85	12
20	100	86	14
30	100	86	14
40	100	86	14
50	76	80	13
60	0	-	-

如图 1 显示，确定催化剂完全失活后，停止烷基化原料进料，将离子液体与烷基化产物分离后，返回反应器，同时向反应器中补充 2-氯-2-甲基己烷 15g 并与已经失活的离子液体充分混合。完毕后保持上述反应条件，继续向反应体系中通入烷基化原料，采集烷基化产品（再生催化剂的催化产物），分析其组成，结果见表 2。可以看到，失活的离子液体活性得到恢复，而目标产物（C8 组分）选择性没有明显变化。

表 2 再生离子液体催化烷基化连续评价

原料处理量, g 原料/g 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
10	100	85	14
20	100	85	14
30	100	87	15
40	100	87	15
50	100	87	15
60	54	77	13
70	0	-	-

对离子液体重复上述步骤 10 次后, 在相同的反应条件下评价烷基化反应性能, 结果见表 3。

再生后的离子液体催化剂的活性及 C8 选择性都没有发生明显变化, 并且可以预期, 离子液体催化剂可以按照此方法继续重复处理和使用。

表 3 第 10 次再生离子液体催化烷基化连续评价

原料处理量, g 原料/g 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
10	100	86	14
20	100	87	15
30	100	87	15
40	100	87	15
50	100	87	15
60	39	71	12
70	0	-	-

实施例 2:

将阳离子由 [bmim]Cl (氯化丁基甲基咪唑) 提供, 阴离子由 AlBr_3 和 CuSO_4 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应, 离子液体的加入量为 200g, 反应压力为 0.5MPa, 反应温度 20℃, 原料为异丁烷、2-丁烯、异丁烯和 1-丁烯的混合物, 烷烯摩尔比为 40:1, 采集新鲜催化剂催化的烷基化产品, 分析其组成, 结果见表 4。

可以看到在每克离子液体催化剂处理原料量达到 100 克时, 催化剂活性明显下降, 在每克离子液体催化剂处理原料量达到 110 克时, 催化剂完全失活, 此时共得到烷基化油产品 1021g。

表 4 新鲜离子液体催化烷基化连续评价

原料处理量, g 原料/g 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
20	100	81	13
40	100	83	13
60	100	84	14
80	100	85	14
100	42	80	13
110	0	-	-

与实施例 1 的操作相同, 确定离子液体已经完全失活后, 停止烷基化原料的进料, 向反应器中补充溴化氢 2g 并与已失活的离子液体充分混合。混合完毕后保持上述反应条件, 继续向反应体系中通入烷基化原料, 采集烷基化产品 (再生催化剂的

催化产物), 分析其组成, 结果见表 5。

可以看到, 失活的离子液体活性得到恢复, 且目标产物 (C8 组分) 选择性没有明显变化。

表 5 再生离子液体催化烷基化连续评价

原料处理量, g 原料/g 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
20	100	83	14
40	100	84	14
60	100	85	15
80	100	85	15
100	71	81	13
110	0	-	-

对离子液体重复上述步骤 10 次后, 在相同的反应条件下评价烷基化反应性能, 结果见表 6。可以看到, 离子液体的活性及选择性都没有发生明显变化, 并且可以预期, 离子液体催化剂可按照此方法继续重复处理和使用。

表 6 第 10 次再生离子液体催化烷基化连续评价

原料处理量, g 原料/g 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
20	100	84	14
40	100	84	15
60	100	85	15
80	100	85	15
100	65	81	14
110	0	-	-

说明：在烷基化油生产中，可以确定所装入催化剂对原料的处理量，然后在催化剂失活前进行再生，以确保烷基化油产品中的 C8 选择性。

二、连续充卤化氢或卤代烃实现连续烷基化反应制备烷基化油

实施例 3:

反应流程参见图 1，将阳离子由 [bmim]Cl 提供，阴离子由 $AlCl_3$ 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应，离子液体的加入量为 30kg，反应压力为 0.5MPa，反应温度 30℃，反应原料为异丁烷、2-丁烯、异丁烯和 1-丁烯的混合物，烷烯摩尔比为 10:1，原料的通入量为 12kg/h，烷基化油产率为 2.4kg/h，同时按 2g/h 连续向反应器内通入氯化氢（或者与反应原料混合后一起通入反应器），采集烷基化产品，分析其组成，结果见表 7。

从表 7 中看到，在每千克离子液体催化剂处理原料量达到 1000 千克时，催化剂仍未失活，且目标产物（C8 组分）的选择性不变。

表 7 离子液体连续补充氯化氢催化烷基化连续评价

原料处理量, kg 原料/kg 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
200	100	80	11
400	100	81	12
600	100	80	12
800	100	80	12
1000	100	80	12

对比例 1:

反应流程同样参见图 1，将阳离子由 [bmim]Cl 提供，阴离子由 $AlCl_3$ 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应，离子液体催化剂的加入量为 30kg，反应压力为 0.5MPa，反应温度 30℃，反应原料为异丁烷、2-丁烯、异丁烯和 1-丁烯的混合物，烷烯摩尔比为 10:1，原料的通入量为 12kg/h，烷基化油产率为 2.4kg/h，同时按 30g/h 连续向反应器内通入氯化氢（或者与反应原料混合后一起通入反应器），采集烷基化产品，分析其组成，结果见表 8。可以看到，以每千克离子液体催化剂处理原料量达到 1000 千克时，催化剂虽未失活，但同实施例 3 相比目标产物（C8 组分）的选择性下降较明显。

表 8 离子液体连续补充氯化氢催化烷基化连续评价

原料处理量, kg 原料/kg 离子液 体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
200	100	70	8
400	100	63	7
600	100	61	7
800	100	61	7
1000	100	60	7

实施例 4:

反应流程参见图 1，将阳离子由 Et_3NHC1 提供，阴离子由 $AlCl_3$ 和 $CuCl$ 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催

化异丁烷烷基化反应，离子液体的加入量为 200g，反应压力为 0.5MPa，反应温度 20℃，反应原料为异丁烷和 2-丁烯的混合物，烷烯摩尔比为 20:1，原料的通入量为 500g/h，烷基化油产率为 50g/h，同时按 0.2g/h 连续向反应器内通入 2-溴丁烷（或者与反应原料混合后一起通入反应器），采集烷基化产品，分析其组成，结果见表 9。可以看到，在每克离子液体催化剂处理原料量达到 1000 克时，催化剂仍未失活，且目标产物（C8 组分）的选择性不变。

表 9 离子液体连续补充 2-溴丁烷催化烷基化的连续评价

原料处理量， g 原料/g 离子液体	丁烯转化率， %	C8 选择性， wt%	TMP/DMH
200	100	85	14
400	100	86	15
600	100	87	15
800	100	87	15
1000	100	87	15

实施例 5:

反应流程参见图 1，将阳离子由 [bmim]Cl 提供，阴离子由 AlBr₃ 和 CuSO₄ 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应，离子液体的加入量为 200g，反应压力为 0.5MPa，反应温度 20℃，反应原料为异丁烷、2-丁烯以及 2-氯-2-甲基丙烷的混合物，烷烯摩尔比为 20:1，2-氯-2-甲基丙烷按照原料总量的 0.02wt% 加入原料中，原料的通入量为 500g/h，烷基化油产率为 50g/h，采集烷基化产品，分析其组成，结果见

表 10。可以看到，在每克离子液体催化剂处理原料量达到 1000 克时，催化剂仍未失活，且目标产物（C8 组分）的选择性不变。

表 10 离子液体连续补充 2-氯-2-甲基丙烷催化烷基化连续评价

原料处理量， g 原料/g 离子液体	丁烯转化率， %	C8 选择性， wt%	TMP/DMH
200	100	86	14
400	100	86	15
600	100	87	15
800	100	87	15
1000	100	87	15

三、半连续补充卤化氢或卤代烃实现连续烷基化反应制备烷基化油

实施例 6:

反应流程参见图 2，将阳离子由 $\text{Et}_3\text{NHC1}$ 提供，阴离子由 AlBr_3 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应，离子液体的加入量为 30kg，反应压力为 0.5MPa，反应温度 30℃，反应原料为异丁烷、2-丁烯、异丁烯和 1-丁烯的混合物，烷烯摩尔比为 10:1，原料的通入量为 12kg/h，烷基化油产率为 2.4kg/h。

每小时间歇从反应体系中分离出 3kg 的离子液体进入混合器，同 2g 溴化氢充分混合后回注到反应体系。该过程可以是间歇操作，也可以是连续操作。

采集烷基化产品，分析其组成，结果见表 11。在每千克离

子液体催化剂处理原料量达到 1000 千克时，催化剂仍未失活，且目标产物（C8 组分）的选择性不变。

表 11 离子液体半连续补充溴化氢催化烷基化连续评价

原料处理量， kg 原料/kg 离子液体	丁烯转化率， %	C8 选择性， wt%	TMP/DMH
200	100	81	12
400	100	82	12
600	100	82	13
800	100	82	13
1000	100	82	13

实施例 7:

将阳离子由 $\text{Et}_3\text{NHC1}$ 提供，阴离子由 AlCl_3 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应，离子液体的加入量为 30kg，反应压力为 0.5MPa，反应温度 30℃，反应原料为异丁烷、2-丁烯、异丁烯和 1-丁烯的混合物，烷烯摩尔比为 10:1，原料的通入量为 12kg/h，烷基化油产率为 2.4kg/h。

按 3kg/h 的量连续从反应体系中分离出一部分离子液体，同 6g/h 的 2-氯-2-甲基丙烷一起进入混合器，混合后连续回注到反应体系。反应流程参见图 2。

采集烷基化产品，分析其组成，结果见表 12。可以看到，在每千克离子液体催化剂处理原料量达到 1000 千克时，催化剂仍未失活，且目标产物（C8 组分）的选择性不变。

表 12 离子液体半连续补充 2-氯-2-甲基丙烷催化烷基化连续评价

原料处理量, kg 原料/kg 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
200	100	81	12
400	100	82	12
600	100	81	12
800	100	81	12
1000	100	81	12

实施例 8:

将阳离子由 $\text{Et}_3\text{NHC1}$ 提供, 阴离子由 AlCl_3 和 CuCl 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应, 离子液体的加入量为 200g, 反应压力为 0.5MPa, 反应温度 25℃, 反应原料为异丁烷和 2-丁烯的混合物, 烷烯摩尔比为 20:1, 原料的通入量为 500g/h, 烷基化油产率为 50g/h。

按 10g/h 的量连续从反应体系中分离出一部分离子液体, 同 0.03g/h 的氯化氢一起进入混合器, 混合后连续回注到反应体系。反应流程参见图 2。

采集烷基化产品, 分析其组成, 结果见表 13。

可以看到, 在每克离子液体催化剂处理原料量达到 1000 克时, 催化剂仍未失活, 且目标产物 (C8 组分) 的选择性不变。

表 13 离子液体半连续补充氯化氢催化烷基化连续评价

原料处理量, kg 原料/kg 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
200	100	85	14
400	100	86	14
600	100	86	15
800	100	86	15
1000	100	86	15

对比例 2:

将阳离子由 $\text{Et}_3\text{NHC1}$ 提供, 阴离子由 AlCl_3 和 CuCl 提供的酸性离子液体做为催化剂在连续装置上催化异丁烷烷基化反应, 离子液体的加入量为 200g, 反应压力为 0.5MPa, 反应温度 25℃, 反应原料为异丁烷和 2-丁烯的混合物, 烷烯摩尔比为 20:1, 原料的通入量为 500g/h, 烷基化油产率为 50g/h。

按 10g/h 的量连续从反应体系中分离出一部分离子液体, 同 0.002g/h 的氯化氢一起进入混合器, 混合后连续回注到反应体系。

采用烷基化产品, 分析其组成, 结果见表 14。在每克离子液体催化剂处理原料量达到 120 克时, 催化剂失活。同实施例 8 相比, 离子液体的寿命没有得到有效延长。

表 14 离子液体半连续补充氯化氢催化烷基化连续评价

原料处理量, kg 原料/kg 离子液体	丁烯转化率, %	C8 选择性, wt%	TMP/DMH
20	100	85	14
40	100	86	15
60	100	86	15
80	100	86	15
100	47	75	12
120	0	-	-

最后应说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，任何熟悉本领域的技术人员在本发明所揭露的技术范围内，对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，都应涵盖在本发明的权利要求范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种再生和维持酸性离子液体催化剂催化活性的方法，所述酸性离子液体催化剂用于烷基化反应制备烷基化油的催化，其特征在于，在烷基化反应过程中向该酸性离子液体催化剂或烷基化反应原料中补充卤化氢或卤代烃。
2. 根据权利要求1所述的方法，其中，卤化氢的补充量为烷基化油生成量的 0.01-1wt%；以所含卤素的质量为基准，卤代烃的补充量为烷基化油生成量的 0.01-1wt%。
3. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述酸性离子液体的阳离子来源于含烷基的胺的氢卤化物、咪唑的氢卤化物或吡啶的氢卤化物，而阴离子来自一种或一种以上的金属化合物。
4. 根据权利要求3所述的方法，其中，所述酸性离子液体的阴离子来自两种以上金属化合物，其中至少一种金属化合物选自铝的氯化物或溴化物，其它金属化合物则来自铜、铁、锌、镍、钛或银的卤化物、硫酸盐或硝酸盐。
5. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述卤化氢为氯化氢或溴化氢；所述卤代烃选自至少包含4个碳的氯代烃或溴代烃。
6. 根据权利要求5所述的方法，其中，所述卤代烃为4-8个碳的卤代烷烃，且卤代烃的结构中，连接卤素的碳为仲碳或叔碳。
7. 一种利用烷基化反应生产烷基化油的方法，以异丁烷和C4烯烃为原料，以酸性离子液体为催化剂，其特征在于，在所述烷基化反应过程中，向该酸性离子液体催化剂或反应原料中补充卤化氢或卤代烃，实现酸性离子液体催化剂的再生。
8. 根据权利要求7所述的方法，其中，卤化氢的补充量为烷基化油生成量的 0.01-1wt%；以所含卤素的质量为基准，卤代烃

的补充量为烷基化油生成量的 0.01-1wt%。

9. 根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述酸性离子液体的阳离子来源于含烷基的胺的氢卤化物、咪唑的氢卤化物或吡啶的氢卤化物，而阴离子来自一种或一种以上的金属化合物。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中，所述酸性离子液体的阴离子来自两种以上金属化合物，其中至少一种金属化合物选自铝的氯化物或溴化物，其它金属化合物则来自铜、铁、锌、镍、钛或银的卤化物、硫酸盐或硝酸盐。

11. 根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述卤化氢为氯化氢或溴化氢；所述卤代烃选自至少包含 4 个碳的氯代烃或溴代烃。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述卤代烃为 4-8 个碳的卤代烷烃，且卤代烃的结构中，连接卤素的碳为仲碳或叔碳。

13. 根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述 C4 烯烃包括 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯或它们中二种以上的混合物。

14. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，向酸性离子液体催化剂或反应原料中补充卤化氢或卤代烃的方法，包括以下步骤：

步骤一、使用酸性离子液体催化烷基化反应一段时间后停止进料；

步骤二、向酸性离子液体催化剂中通入卤化氢或卤代烃并充分搅拌混合；

步骤三、继续使用该通入了卤化氢或卤代烃的酸性离子液体催化烷基化反应并重复步骤一、二。

15. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，向酸性离子液体催化剂或反应原料中补充卤化氢或卤代烃的方法，包括以下步骤：

在实施烷基化反应的同时连续向酸性离子液体催化剂或反

应原料中通入的卤化氢或卤代烃。

16. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，向酸性离子液体催化剂或反应原料中补充卤化氢或卤代烃的方法，包括以下步骤：

步骤一、使用酸性离子液体催化烷基化反应的同时分离出一部分离子液体催化剂；

步骤二、向分离出的酸性离子液体催化剂中通入卤化氢或卤代烃并充分混合；

步骤三、向该通入了卤化氢或卤代烃的酸性离子液体回注反应体系并重复步骤一、二。