

一种以离子液体为催化剂的烷基化反应方法

技术领域

本发明涉及采用离子液体催化烷基化反应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，异丁烷与丁烯的烷基化（又称C4烷基化或异丁烷烷基化）是生产清洁高辛烷值汽油调和组分的重要工艺过程之一。已经知道烷基化反应中使用的催化剂可以包括氟磺酸、浓硫酸和离子液体，其中氢氟酸和浓硫酸是这一工艺的传统工业催化剂。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，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。这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。美国专利US 7285698，中国专利CN 1500764A分别公开了以复合离子液体为催化剂，催化异丁烷与丁烯的烷基化反应，其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。

由于离子液体作为催化剂所表现出的多方面优势，有关离子液体的特性和应用研究越来越多。但是研究人员同时也认识到，

离子液体在用于催化烷基化反应中存在一些需要解决的实际问题。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。该专利的发明人发现，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问题，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提供了一种以离子液体为催化剂的烷基化反应方法，针对酸性离子液体催化烷基化反应的机理，通过向反应体系中回注富含卤代烃的馏分达到有效延长离子液体催化剂的寿命，同时降低烷基化油产品中卤代烃含量的目的。

为达到以上目的，本发明提供了一种以离子液体为催化剂的烷基化反应方法，该烷基化反应用于合成烷基化油，所述烷基化反应过程中，反应原料为碳 4 烯烃和碳 4 烷烃，碳 4 烷烃为过量并且从产物中分离出被循环利用，该方法还包括，在所述烷基化反应过程中，从烷基化反应产物中分离出富含卤代烃的馏分并回注到反应体系中，且所述烷基化反应中的离子液体催化剂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，阴离子来自一种以上的金属化合物。

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(也称 B 酸)共同起作用。本案发明人通过研究表明，当离子液体催化剂选择为含有卤化物成分时，该离子液体的 Brönsted 酸酸性主要由卤化氢提供，在离子液体催化烷基化反应的过程当中，卤化氢做为助剂同碳 4 烯烃所生成的氯代烷是反应初始正碳离子的中间体。可见该反应生成的卤代烷烃如不能及时转化，则会随着烷基化油产品不断被带出反应体系，不但会造成烷基化油中的卤代烃含量较高，还同时会导致离子液体中 Brönsted 酸流失和甚至催化剂失活。为了降低烷基化油生产过程中 B 酸的消耗量，同时降低烷基化油产品中的卤代烃含量，本发明提供了一种能够有效延长离子液体催化剂寿命，

同时降低烷基化油产品中的卤代烃含量的方法，即，在以离子液体为催化剂的烷基化反应工艺中，利用蒸馏或吸附分离等手段，从烷基化反应体系中分离出富含卤代烃的馏分，然后将该富含卤代烃馏分回注到反应体系的方法。

本发明的方法中，所述的离子液体催化剂在满足上述要求的前提下，可以是已经被公开报道或公认可以实现催化烷基化反应的各种离子液体，可以是前述的简单离子液体，也可以是复合离子液体催化剂，即，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，另一种金属化合物来自铝、铜、铁、锌、镍、钛或银的卤化物、硫酸盐或硝酸盐。有关离子液体催化剂的选择、制备和使用方法均按照本发明前的现有技术实施，本发明在此不再特别说明。前面提到的美国专利 US 7285698，中国专利 CN 1500764A 所公开内容并入本申请作为参考。

本发明所采用的烷基化反应，也是指碳 4 烷烃与碳 4 烯烃之间的反应，尤其是异丁烷与丁烯的 C4 烷基化反应，即，烷基化反应的原料基本上为异丁烷与 C4 烯烃（丁烯）的混合物；其中所述丁烯原料可以为 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯正构或异构烯烃中的一种或它们的混合物。在实际生产中，也可以采用以所述碳 4 烷烃和碳 4 烯烃为主要成分的烃原料，原料中可以允许含少量的丙烯。烷基化反应过程的条件和参数可以完全采用目前报道或采用的工艺，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℃，一般为 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。

本发明方案的具体实施中，所述将富含卤代烃的馏分回注到

反应体系的方法可以包括：

将富含卤代烃的馏分同烷基化反应原料混合后，再进入反应器；

将烷富含卤代烃的馏分同离子液体催化剂混合后再进入反应器；

将富含卤代烃的馏分直接注入反应器中；和/或，

将富含卤代烃的馏分与烷基化反应中被循环利用的碳 4 烷烃原料混合后再注入反应器。

本案发明人通过研究发现，在烷基化油产品中所含的卤代烃多为 C3 ~ C5 的单取代卤代烃，其中以 C4 的卤代烃为主，而这些卤代烃的沸点则主要集中在烷基化产物的 C5 ~ C7 馏分段，如：2-氯丙烷，沸点为 35℃；2-氯-2-甲基丙烷，沸点为 51℃；1-氯-2-甲基丙烷，沸点 69℃；2-氯-2-甲基丁烷，沸点为 87℃，等等，对烷基化油产品进行馏分分割，可以知道，C5-C7 馏分段集中在 28℃ ~ 99℃，C6 馏分段则集中在 50℃ ~ 69℃。因此，上述方法中，所述富含卤代烃的馏分可以确定为对烷基化反应产物进行蒸馏收集得到的 C5 ~ C7 馏分，更优选确定为 C6 馏分。以上回注方法中，将所分离的馏分先同烷基化反应原料混合后，再进入反应器更利于延长酸性离子液体的寿命，提高单位重量催化剂的处理量。

在本发明的具体方案中，可以在烷基化反应系统中设置蒸馏塔或相关分馏设备，对烷基化产物进行馏分切割处理，即，所述对烷基化反应产物的蒸馏可以是所述烷基化反应产物引入蒸馏塔，从蒸馏塔侧线收集并引出所述富含卤代烃的馏分。根据生产中的具体情况，可以设置单塔或多塔，对反应产物实施一级或多级蒸馏分离，例如，将烷基化反应产物引入蒸馏塔中，从该蒸馏塔侧线收集并引出所述富含卤代烃的馏分（一级蒸馏分离），并

回注到反应体系中；或者，将烷基化反应产物引入二级以上串联的蒸馏塔中，从最后一级蒸馏塔的侧线收集并引出所述富含卤代烃的馏分，并回注到反应体系中。根据对所分馏馏分的要求，可以采用单侧线收集，为得到馏程更集中的馏分（例如以 C6 馏分为主时），也可以为多侧线收集。

根据本发明的方案，也可以对烷基化产物实施脱卤处理，收集其中的卤代烃或富含卤代烃的组分，回注到反应体系中。即，所述富含卤代烃的馏分也可以为利用吸附材料从烷基化反应产物中吸附并富集卤代烃，再利用碳 3 到碳 6 的烃类物质对所吸附并富集的卤代烃进行脱附而得到的馏分，所述吸附材料包括分子筛、活性炭、活性氧化铝、多孔硅胶、吸附树脂、活性炭纤维、酸性白土或它们的任意混合物。

相比于烷基化油，由于卤素的电负性较强，使得卤代烃具有一定的极性，本案发明人通过研究进一步发现，在烷基化油产品中所含的 C3 ~ C5 的单取代卤代烃可以利用例如分子筛、活性炭、活性氧化铝、多孔硅胶、吸附树脂、活性炭纤维、酸性白土等吸附材料或一些可以实现脱卤代烃效果的物质作为吸附剂从烷基化油产品中吸附出来并富集在吸附剂上，然后利用适当的轻烃类馏分对卤代烃进行脱附再生，可以得到含卤代烃的轻烃馏分，选择合适的附材料，可获得更高的吸附和脱附结果，为与前面一致，脱附后得到的这种富含卤代烃的轻烃馏分在本发明中也称作富含卤代烃馏分。有关可实现脱卤代烃的上述吸附材料，本领域技术人员可以根据需要进行选择，比较好的可以是分子筛和活性氧化铝。

本发明方法中，所述的进行脱附用的烃类物质（轻烃）可以是碳 3 到碳 6 的烷烃或其混合物，例如丙烷、正丁烷、异丁烷、C5 烷烃和 C6 烷烃的一种或它们的混合物，结合实际生产的操作，

优先采用异丁烷。所述碳 3 到碳 6 的轻烃可以为额外加入的，也可以来自对烷基化产物的分馏产物，例如，直接将反应产物中分离出被循环利用异丁烷的一部分引入吸附体系，将脱附的卤代烃带回反应体系。

本发明的方法中，对烷基化产物的吸附-脱附处理，可以是分离出的烷基化油产品先送入吸附装置（其中事先加入了吸附材料），并通入脱附用的轻烃馏分（例如将循环的烷烃（异丁烷）引入吸附装置，将从烷基化油中吸附出的卤代烃脱附并携带返回烷基化反应体系。

上述吸附-脱附处理也可与前述蒸馏工艺结合，将从蒸馏塔侧线分馏引出的富含卤代烃的馏分（C5-C7 馏分）先送入吸附装置，再经脱附工艺使卤代烃被携带返回烷基化反应体系。

本发明通过将来自烷基化反应产物中的富含卤代烃的馏分回注到反应体系中，可以有效延长酸性离子液体催化剂使用寿命，减少其 B 酸消耗，提高催化剂的催化性能，表现在单位质量催化剂对原料的处理量被显著提高；而将烷基化产物中的卤代烃分离，同时也可有效降低烷基化油中卤代烃含量。

根据对所用离子液体催化剂的具体选择，本发明方法中通过蒸馏和/或吸附收集的卤代烃主要为氯代烃或溴代烃。

前面已经说明，本发明的方法中，所述的回注反应体系的方法可以为将烷基化油产品中含卤代烃的馏分同原料混合后，再进入反应器；本发明的方法中，所述的回注反应体系的方法可以为将烷基化油产品中含卤代烃的馏分同离子液体混合后进入反应器；本发明的方法中，所述的回注反应体系的方法可以为将烷基化油产品中含卤代烃的馏分直接注入反应器；本发明的方法中，所述的回注反应体系的方法可以为将富含卤代烃的馏分与循环异丁烷混合后再注入反应器。本发明的关键在于提供了一种对以酸

性离子液体为催化剂工业化生产烷基化油的工艺改进，将烷基化产物中的卤代烃以馏分的形式返回烷基化反应体系，补充酸性离子液体的 B 酸消耗，延长酸性离子液体催化剂的使用寿命，卤代烃或富含卤代烃的馏分的回注量完全依靠反应系统的循环，更利于工业化实施。另一方面，本发明方案的实施只需对目前的烷基化反应装置适当改造，例如在用于分离异丁烷与烷基化油的蒸馏塔上增加侧线分馏设计，以及吸附装置，并增加用于将引出的馏分送入反应体系的管路即可，即，在提高烷基化反应效率的同时，不需增加更多的设备投资。

总之，本发明方案的实施可以有效延长酸性离子液体催化剂的使用寿命，减少反应中 B 酸的消耗量；本发明所述方法的另一个突出优点是能够有效降低烷基化油中的卤含量，并且对烷基化油的品质没有影响；本发明提供的方法操作简便，利于实现工业化应用。

另外，本发明还提供一种生产烷基化油的方法，所述烷基化油具有降低的含卤素化合物含量，特别是具有降低的卤代烃含量。该具有降低的卤代烃含量的烷基化油特别适合用作燃料或燃料共混组分，其在使用之前任选经进一步处理以脱除至少部分残余的卤代烃。在本发明中，将卤代烃回注回反应系统，但所述卤代烃也可以从过程中脱除和随后处置或用于其它过程中。

附图说明

图 1 为本发明提供的利用烷基化反应生产烷基化油方法的流程示意图。

图 2 为本发明提供的利用烷基化反应生产烷基化油方法的一个实施例方案的流程图，从反应产物中分馏的富含卤代烃的馏分返回到反应原料中并进入反应器。

图 3 为本发明提供的利用烷基化反应生产烷基化油方法的另一个实施例方案的流程图，从反应产物中分馏的富含卤代烃的馏分先返回到离子液体催化剂中再进入反应器。

图 4 为本发明提供的利用烷基化反应生产烷基化油方法的再一个实施例方案的流程图，从反应产物中分馏的富含卤代烃的馏分直接被返回到反应器中。

图 5 为本发明提供的利用烷基化反应生产烷基化油方法的不同实施例方案的流程图，烷基化产物经过多塔多侧线分馏，其中的 C6 馏分被分馏出返回到反应原料中并进入反应器。

图 6 为本发明提供的利用烷基化反应生产烷基化油方法中采用吸附工艺从烷基化油中分离卤代烃并回注到反应体系的实施例流程图。

图 7 为本发明提供的利用烷基化反应生产烷基化油方法中将蒸馏与吸附工艺结合在一起的实施例流程图。

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。

图 1 示意了本发明提供的烷基化反应流程，C4 原料在离子液体催化作用下在反应体系中发生烷基化反应，反应产物在催化剂分离系统（也称分离系统）中实现与催化剂的分离后进入产品分离体系，分离出的离子液体催化剂返回反应体系。在产品分离体系中（为一级或多级蒸馏塔），过量的 C4 烷烃（异丁烷）返回原料进口被循环利用，烷基化油则排出并收集。以上过程为常规烷基化反应流程，本发明提供的方法则在此基础上还包括同时从产品分离体系中收集富含卤代烃的馏分回注到反应体系中。图 1 示意了从蒸馏塔的侧线收集馏分回注到反应体系的几种方案：与反

应原料混合再进入反应体系、直接进入反应体系、与离子液体催化剂混合再进入反应体系以及与循环异丁烷混合后再进入反应体系（请补充与循环异丁烷混合的一个虚线箭头，另，与离子液体混合时的箭头方向是否应该向下？）。

图 1 只是表达了本发明的部分方案，回注的富含卤代烃馏分也可以来自对从产品分离体系出来的烷基化油的吸附和脱附产物。更具体的实施方案流程可参看图 2-6 以及以下实施例描述。

实施例中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。实施例中通过气相色谱测定烷基化油产品的组成，采用微库仑法对烷基化油产品中的卤素（氯或溴）进行定量分析，催化剂活性以丁烯的转化率为标准。丁烯转化率定义如下：

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

对比例：

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，离子液体的藏量为 20 kg，反应压力为 0.5 MPa，反应温度 30 °C，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，其中的 TMP/DMH 的比值表明烷基化油品的质量，数值越高证明烷基化油质量越好。

从表 1 可以看到，当处理原料量达到 1000 千克，即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，当处理原料量达到 1200 千克时，即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, 说明催化剂中的 B 酸完全流失, 催化剂失活。

表 1 离子液体催化烷基化寿命实验

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	88	14
20	100	89	15
30	100	89	15
40	100	89	15
50	76	83	13
60	0	-	-

上述实验共得到烷基化油产品 110kg。

对 80kg 上述烷基化油产品进行蒸馏切割得到 C5~C7 馏分 8.8 kg。对蒸馏前后的烷基化油产品进行氯含量的测定, 如表 2。结果表明蒸馏分离后 C8 及 C8 以上馏分中氯含量较低, 这一馏分可以做为烷基化油产品; 而 C5~C7 馏分中氯含量非常高, 由此可见烷基化油产品中的氯代烃主要集中在这一馏分段。

表 2 烷基化油蒸馏分离前后馏分中氯含量数据

馏份	氯含量, mg/L	馏分百分比, wt%
全馏分	344	100.0
C5~C7 馏分	1868	11.0
C8 及以上馏分	10	89.0

对 30kg 上述烷基化油产品利用 13X 分子筛进行吸附脱氯, 将烷基化油中氯含量脱除到 8mg/L, 然后在 110℃ 利用异丁烷对分子筛进行脱附, 冷凝后获得含氯 989mg/L 的异丁烷 10kg。

实施例 1

采用同对比例相同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，离子液体的藏量为 200 g，反应压力为 0.5 MPa，反应温度 30 °C，原料同对比例一样为异丁烷和 2-丁烯的混合物，烷烯摩尔比为 20:1，先将对比例中得到的 C5~C7 馏分 200g 同 100 kg 原料混合后，进行连续烷基化反应，经分离收集烷基化油产品（分出异丁烷和催化剂，以下实施例相同），分析其组成，结果见表 3。

表 3 离子液体催化烷基化寿命实验

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	87	14
40	100	88	15
60	100	88	15
80	100	88	15
100	100	88	15
120	84	81	13
140	0	-	-

从表 3 可以看到，当处理原料量达到 24 千克，即每克离子液体催化剂处理原料量达到 120 克时，催化剂活性明显下降，当处理原料量达到 28 千克时，即每克离子液体催化剂处理原料量达到 140 克时，丁烯的转化率趋于 0，说明催化剂完全失活；而催化剂正常活性状态下所得烷基化油产品中 C8 选择性和 TMP/DMH 的比值与对比例相当。对所得烷基化油进行蒸馏分离并对得到的 C8 以上馏分进行氯含量测定，结果为含氯 8.9mg/L。由此可以看出，同对比例相比，将烷基化油产品中含氯较高的 C5~C7 馏分同

原料混合后可以明显延长离子液体催化剂的寿命，同时对烷基化油产品的质量没有明显影响。

对烷基化油蒸馏分离出的 C5-C7 馏分仍可继续回注到反应体系中实现连续烷基化反应。

实施例 2

采用同对比例相同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，离子液体的藏量为 200 g，反应压力为 0.5 MPa，反应温度 30 °C，原料同对比例一样为异丁烷和 2-丁烯的混合物，烷烯摩尔比为 20:1，将对比例中得到的 C5 ~ C7 馏分 200g 先同 200g 离子液体催化剂混合后，进行连续烷基化反应得到的烷基化油产品，分析其组成，结果见表 4。

表 4 离子液体催化烷基化寿命实验

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	87	14
40	100	87	15
60	100	89	15
80	100	89	15
100	100	88	14
120	79	82	12
140	0	-	-

从表 4 可以看到，当处理原料量达到 24 千克，即每克离子液体催化剂处理原料量达到 120 克时，催化剂活性明显下降，当处理原料量达到 28 千克时，即每克离子液体催化剂处理原料量达到 140 克时，丁烯的转化率趋于 0，说明催化剂完全失活；而催化剂正常活性状态下所得烷基化油产品中 C8 选择性和 TMP/DMH

的比值与对比例相当。对所得烷基化油进行蒸馏分离并对得到的 C8 以上馏分进行氯含量测定, 结果为含氯 9.2mg/L。由此可以看出, 同对比例相比, 将烷基化油产品中含氯较高的 C5~C7 馏分预先同离子液体混合后也以明显延长离子液体催化剂的寿命, 同时对烷基化油产品的整体的质量没有明显影响。

对烷基化油蒸馏分离出的 C5-C7 馏分仍可继续回注到反应体系中实现连续烷基化反应。

实施例 3

采用同对比例相同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, 离子液体的藏量为 200 g, 反应压力为 0.5 MPa, 反应温度 30 °C, 原料同对比例一样为异丁烷和 2-丁烯的混合物, 烷烯摩尔比为 20:1, 原料的进料速度为 500 g/h, 将对比例中得到的 C5~C7 馏分按 4 g/h 的速度直接注入反应器, 进行连续烷基化反应, 分离并收集烷基化油产品, 分析其组成, 结果见表 5。

表 5 离子液体催化烷基化寿命实验

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	86	14
40	100	88	15
60	100	88	15
80	100	88	15
100	100	88	15
120	89	84	13
140	0	-	-

从表 5 可以看到, 当处理原料量达到 24 千克, 即每克离子

液体催化剂处理原料量达到 120 克时, 催化剂活性明显下降, 当处理原料量达到 28 千克时, 即每克离子液体催化剂处理原料量达到 140 克时, 丁烯的转化率趋于 0, 说明催化剂完全失活; 而催化剂正常活性状态下所得烷基化油产品中 C8 选择性和 TMP/DMH 的比值与对比例相当。对所得烷基化油进行蒸馏分离并对得到的 C8 以上馏分进行氯含量测定, 结果为含氯 9.1mg/L。由此可以看出, 同对比例相比, 将烷基化油产品中含氯较高的 C5~C7 馏分直接注入反应器中也可以明显延长离子液体催化剂的寿命, 同时对烷基化油产品的质量没有明显影响。

实施例 4

采用同对比例相同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, 离子液体的藏量为 200 g, 反应压力为 0.5 MPa, 反应温度 30 °C, 原料同对比例一样为异丁烷和 2-丁烯的混合物, 烷烯摩尔比为 20:1, 原料的进料速度为 500 g/h, 将对比例中得到的富含氯的异丁烷按 8 g/h 的速度首先与原料混合, 然后进入反应体系与离子液体进行烷基化反应得到烷基化产品, 分析烷基化产品组成, 结果见表 6。

表 6 离子液体催化烷基化寿命实验

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	88	14
40	100	89	15
60	100	89	16
80	100	88	15
100	100	89	15
120	92	87	13
140	27	63	3

从表 6 可以看到, 当处理原料量达到 24 千克, 即每克离子液体催化剂处理原料量达到 120 克时, 催化剂活性下降, 当处理原料量达到 28 千克时, 即每克离子液体催化剂处理原料量达到 140 克时, 丁烯的转化率只有 27%, 说明催化剂基本失活; 而催化剂正常活性状态下所得烷基化油产品中 C8 选择性和 TMP/DMH 的比值与对比例相当。对所得烷基化油进行蒸馏分离得到的 C8 以上馏分进行氯含量测定, 结果为含氯 9.2mg/L。由此可以看出, 同对比例相比, 将烷基化油产品中含氯较高的 C5~C7 馏分先与反应原料混合再注入反应体系也可以明显延长离子液体催化剂的寿命, 同时对烷基化油产品的质量没有明显影响。

实施例 5

在实施例 1 的方案基础上, 采用如图 1 所示的离子液体烷基化反应工艺流程实施连续的烷基化反应, 反应原料 (图中以 C4 原料表示) 与离子液体同时送入反应器形成烷基化反应体系, 反应物进入分离体系, 使离子液体被分离并返回反应体系, 烷基化产物则继续进入蒸馏塔, 控制蒸馏操作从侧线分馏出 C5-C7 馏分或 C6 馏分即为富含卤代烃的馏分, 回注到反应原料中一起进入反应器, 同时, 蒸馏塔侧线还分离出正丁烷, 塔底分离出烷基化油, 分别送入产物储罐, 而塔顶分出的过量异丁烷返回反应器继续利用。除了利用单塔单侧线收集从烷基化产物中连续分馏出的 C5-C7 馏分回注到反应原料中实现连续化操作外, 烷基化反应的其它条件与实施例 1 相同。

根据对比例与实施例 1 的对照结果可以显然预测, 按照图 1 工艺实施烷基化反应合成烷基化油, 不但可以延长离子液体催化剂的寿命, 也能降低烷基化油产品中的氯含量。

实施例 6

在实施例 2 的方案基础上, 采用如图 2 所示的离子液体烷基化反应工艺流程。具体实施方式为单塔分离的离子液体催化烷基化反应工艺, 蒸馏塔塔顶分离出过量的异丁烷循环使用, 塔底为烷基化油产品, 将 C5-C7 馏分(富含卤代烃馏分)或 C6 馏分由蒸馏塔侧线引出, 同由催化剂分离体系循环回来的离子液体催化剂预先混合后再进入反应体系进行反应。上述过程除了利用单塔侧线收集从烷基化产物中连续分馏出的 C5-C7 馏分与离子液体催化剂混合后回注到反应原料中实现连续化操作外, 烷基化反应的其它条件与实施例 2 相同。

根据对比例与实施例 2 的对照结果可以显然预测, 按照图 2 工艺实施烷基化反应合成烷基化油, 不但可以延长离子液体催化剂的寿命, 也能降低烷基化油产品中的氯含量。

作为一个工艺改变, 控制蒸馏条件, 在蒸馏塔设置多侧线分馏, 收集 C6 馏分同样方式回注, 同时收集 C5 馏分, 根据设计要求与塔底馏分共同作为烷基化油产品或另作它用。

实施例 7

在实施例 3 的方案基础上, 采用如图 3 所示的离子液体烷基化反应工艺流程。在单塔分离的离子液体催化烷基化反应工艺中, 蒸馏塔塔顶分离出过量的异丁烷循环使用, 塔底为烷基化油产品, 将富含卤代烃馏分(C5-C7 馏分)由蒸馏塔侧线引出, 直接连续注入反应器参加烷基化反应。除了利用单塔侧线收集从烷基化产物中连续分馏出的 C5-C7 馏分直接回注到反应器中实现连续化操作外, 烷基化反应的其它条件与实施例 3 相同。

根据对比例与实施例 3 的对照结果可以显然预测, 按照图 3

工艺实施烷基化反应合成烷基化油，不但可以延长离子液体催化剂的寿命，也能降低烷基化油产品中的氯含量。

实施例 8

对实施例 5 工艺进行改变，采用如图 4 所示的离子液体烷基化反应工艺流程。在多塔分离（二级分离）的离子液体催化烷基化反应工艺中，设置串联的蒸馏塔 A 和 B，由蒸馏塔 A 将过量的异丁烷分离后循环使用，塔底馏分进入蒸馏塔 B，塔顶分离出正丁烷，将 C5 和 C6 组分分别由蒸馏塔 B 侧线引出，C5 馏分与塔底馏分共同做为烷基化油产品，而 C6 馏分则同反应原料预先混合后再进入反应体系进行反应。除了利用多塔多侧线收集从烷基化产物中连续分馏出的 C5-C7 馏分回注到反应原料中实现连续化操作外，烷基化反应的其它条件与实施例 1 相同。

在实施例 1 和 5 的基础上可以显然预测，本实施例将卤代烃含量最集中的 C6 馏分回注到反应体系中，不但可以延长离子液体催化剂的寿命，也能降低烷基化油产品中的氯含量，同时也增加了烷基化油产量。

实施例 9

在实施例 4 的方案基础上，采用如图 5 所示的离子液体烷基化反应工艺流程。具体实施方式即在单塔分离的离子液体催化烷基化反应工艺中，蒸馏塔塔顶分离出过量的异丁烷一部分直接返回反应原料循环使用，塔底为烷基化油，将烷基化油引入吸附罐 A/B 吸附脱除卤代烃单元（其中事先设置了吸附材料如 13X 分子筛、NaY 型分子筛或活性氧化铝中的一种），吸附饱和的吸附罐用另一部分来自蒸馏塔顶的循环异丁烷进行脱附再生，脱附用异丁烷冷却后携带脱附掉的卤代烃也与反应原料混合再进入反应体

系进行烷基化反应，脱附卤代烃后的烷基化油作为产品排出。烷基化反应条件与实施例 4 相同。

由对比例、实施例 1 和实施例 4 的结果可以显然预测，按照图 5 和上述工艺实施烷基化反应合成烷基化油，不但可以延长离子液体催化剂的寿命，也能降低烷基化油产品中的氯含量。

实施例 10

在实施例 4 的方案基础上，采用如图 6 所示的离子液体烷基化反应工艺流程。具体实施方式即在单塔分离的离子液体催化烷基化反应工艺中，蒸馏塔塔顶分离出过量的异丁烷一部分直接返回反应原料循环使用，塔底为烷基化油产品，蒸馏塔侧线引出富含卤代烃的 C5-C7 馏分和正丁烷，将富含卤代烃馏分引入吸附罐 A/B 以吸附脱除卤代烃单元，脱除卤代烃后的馏分并入塔底馏分做为烷基化油产品排出装置，而吸附饱和的吸附罐用另一部分来自蒸馏塔顶的循环异丁烷进行脱附再生，脱附用异丁烷冷却后携带脱附掉的卤代烃与反应原料混合再进入反应体系进行烷基化反应。烷基化反应条件与实施例 4 相同。

由对比例、实施例 1 和实施例 4 的结果可以预测，按照图 6 和上述工艺实施烷基化反应合成烷基化油，不但可以延长离子液体催化剂的寿命，也能降低烷基化油产品中的氯含量。

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

1、一种以离子液体为催化剂的烷基化反应方法，该烷基化反应用于合成烷基化油，所述烷基化反应过程中，反应原料为碳4烯烃和碳4烷烃，碳4烷烃为过量并且从产物中分离出被循环利用，其特征在于，该方法还包括，在所述烷基化反应过程中，从烷基化反应产物中分离出富含卤代烃的馏分并回注到反应体系中，且所述烷基化反应中的离子液体催化剂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，阴离子来自一种以上的金属化合物。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，该方法包括：在烷基化反应中，对烷基化反应产物进行蒸馏和/或吸附分离，收集富含卤代烃的馏分并回注到反应体系中。

3、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述富含卤代烃的馏分为对烷基化反应产物进行蒸馏并收集得到的C5~C7馏分。

4、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述富含卤代烃的馏分为利用吸附材料从烷基化反应产物中吸附并富集卤代烃，再利用碳3到碳6的烃类物质对所吸附并富集的卤代烃进行脱附而得到的，所述吸附材料包括分子筛、活性炭、活性氧化铝、多孔硅胶、吸附树脂、活性炭纤维、酸性白土或它们的任意混合物。

5、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述将富含卤代烃的馏分回注到反应体系的方法包括：

将富含卤代烃的馏分同烷基化反应原料混合后，再进入反应器；

将烷富含卤代烃的馏分同离子液体催化剂混合后再进入反应

器；

将富含卤代烃的馏分直接注入反应器中；和/或，

将富含卤代烃的馏分与烷基化反应中被循环利用的碳 4 烷烃原料混合后再注入反应器。

6、 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述对烷基化反应产物的蒸馏是将所述烷基化反应产物引入蒸馏塔，从蒸馏塔侧线收集并引出所述富含卤代烃的馏分。

7、 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，将烷基化反应产物引入一级蒸馏塔中，从该蒸馏塔侧线收集并引出所述富含卤代烃的馏分，并回注到反应体系中；或者，将烷基化反应产物引入二级以上串联的蒸馏塔中，从最后一级蒸馏塔的侧线收集并引出所述富含卤代烃的馏分，并回注到反应体系中。

8、 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述利用吸附材料从烷基化反应产物中吸附富集卤代烃并利用碳 3 到碳 6 的烃类物质对所吸附富集的卤代烃进行脱附的过程包括：将烷基化反应产物引入蒸馏塔，从蒸馏塔侧线收集并引出富含卤代烃馏分，用吸附材料进行吸附以富集卤代烃，和/或将烷基化反应产物引入蒸馏塔，对塔底分出的烷基化油进行吸附以富集卤代烃；再对富集的卤代烃用烃类物质进行脱附。

9、 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述碳 3 到碳 6 的烃类物质为碳 3 到碳 6 的烷烃或其混合物。

10、 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述碳 3 到碳 6 的烃类物质为来自对烷基化产物的分馏产物。

11、 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述的离子液体的阴离子来自两种以上金属化合物，其中的至少一种金属化合物选自铝的氯化物或溴化物，其它金属化合物来自铝、铜、铁、锌、镍、钛或银的卤化物、硫酸盐或硝酸盐。

12、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：烷基化反应原料中的 C4 烷烃为异丁烷，C4 烯烃为 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯中一种或它们的任意混合物。