

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利说明书

(10) 申请公布号 CN 102510892 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

(21) 申请号 CN201080032256.0

(22) 申请日 2010. 07. 09

(71) 申请人 中国石油大学(北京);国际壳牌研究有限公司

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

(72) 发明人 刘植昌 徐春明 张睿 孟祥海 A·C·帕罗尼 P·A·A·克鲁森尔 A·V·P·范登博世

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

(51)Int.CI

C10G29/20

C07C2/58

权利要求说明书 说明书 附图

(54) 发明名称

改造 HF 或硫酸烷基化单元的方法
和制造烷基化油的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种将 HF 或硫酸烷基化单元改造为离子液体烷基化单元的方法, 其中, 所述 HF 或硫酸烷基化单元至少包括: 反应器单元, 所述反应器单元用于使催化剂和烃反应物接触; 分离器单元, 所述分离器单元用于将反应器流出物

分离为催化剂相和包含烷基化油的烃相；
分馏器单元，所述分馏器单元用于将所述
包含烷基化油的烃相分馏为至少一种包含
烷基化油的物流；催化剂相再循环装置，
所述催化剂相再循环装置将至少一部分的
所述催化剂相从所述分离器单元再循环到
所述反应器单元；所述方法包括：通过设
置用于向催化剂再循环装置中进行酸注入
的装置和/或进行卤代烃注入的装置，来改
造所述催化剂相再循环装置。本发明还提
供了一种制造烷基化油的方法。

法律状态

法律状态公告日	法律状态信息	法律状态
---------	--------	------

权利要求说明书

1.一种将 HF 或硫酸烷基化单元改造为离子液体烷基化单元的方法，其中，所述 HF 或硫酸烷基化单元至少包括：

-反应器单元，所述反应器单元用于使催化剂和烃反应物接触；

-分离器单元，所述分离器单元用于将反应器流出物分离为催化剂相和包含烷基化油的烃相；

-分馏器单元，所述分馏器单元用于将所述包含烷基化油的烃相分馏为至少一种包含烷基化油的物流；

-催化剂相再循环装置，所述催化剂相再循环装置将至少一部分的所述催化剂相从所述分离器单元再循环到所述反应器单元；

所述方法包括：

-通过设置用于向所述催化剂相再循环装置中进行酸注入的装置和/或进行卤代烃注入的装置，来改造所述催化剂相再循环装置。

2.如权利要求 1 所述的方法，其中，通过围绕所述进行酸注入的装置和/或所述进行卤代烃注入的装置设置旁路以使一部分所述催化剂相绕过酸注入过程和/或卤代烃注入过程，来进一步改造所述催化剂相再循环装置。

3.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述进行酸注入的装置包括气体注入器或气体鼓泡器。

4.如前述权利要求中任一项所述的方法，其中，在所述催化剂再循环或所述反应器单元中设置用于测量压力的装置。

5.一种制造烷基化油的方法，所述方法包括：

- a)在用于在离子液体催化剂存在下和在烷基化条件下由包含异丁烯和烯烃的进料混合物制造烷基化油的烷基化过程中，从制造烷基化油的所述过程中分离出全部或部分的所述离子液体催化剂；
- b)将卤化氢或卤代烃注入到酸性离子液体的分离出的部分中；和
- c)将其中已导入卤化氢或卤代烃的所述酸性离子液体再导入到步骤 a)的制造烷基化油的过程中。

6.如权利要求 5 所述的方法，其中，在步骤 b)中，将所述酸性离子液体与所述卤化氢或卤代烃混合。

7.如权利要求 5 或 6 所述的方法，其中，卤化氢或卤代烃的注入量以卤素含量

计为所产生的烷基化油的 0.01重量%~1 重量%。

8.如权利要求 5~7 中任一项所述的方法，其中，上述酸性离子液体中的阳离子的来源为卤化氢化的含有烷基的胺、卤化咪唑或者卤化吡啶，阴离子的来源为一种或多种金属化合物。

9.如权利要求 5~8 中任一项所述的方法，其中，上述酸性离子液体中的阴离子来自两种以上的金属化合物，这些金属化合物中的至少一种是氯化铝或溴化铝，另一种金属化合物是铜、铁、锌、镍、钛或银的卤化物、硫酸盐或硝酸盐。

10.如权利要求 5~9 中任一项所述的方法，其中，注入卤化氢，优选的是，所述卤化氢是氯化氢或者溴化氢。

11.如权利要求 5~9 中任一项所述的方法，其中，注入卤代烃，优选的是，所述卤代烃是含有至少 4 个碳原子的氯烷烃或者溴烷烃。

12.如权利要求 11 所述的方法，其中，所述卤代烃含有卤素和 4~8 个碳原子，所述卤代烃中与所述卤素连接的碳为仲碳原子或叔碳原子。

13.如权利要求 5~12 中任一项所述的方法，其中，所述烯烃包括 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯或者其中两种以上的混合物。

说明书

<p>本发明提供改造 HF 或硫酸烷基化单元的方法和制造烷基化油的方法。

对烷基化油燃料调和原料的需求不断增加。作为燃料调和成分，烷基化油在具有高辛烷值性质的同时还具有低蒸汽压且不含烯烃或芳香族物质。

几乎所有的烷基化油都是通过使异丁烷与丁烯在适合的酸性催化剂存在下反应而制得的。使用最多的催化剂是 HF(氢氟酸)和硫酸。虽然非常成熟，但这些方法仍有许多缺点。对于 HF 而言，必须采取严格的健康措施和安全措施，这需要大量的投资。对于硫酸而言，从经济学角度讲，催化剂的大量消耗和需要提供冷却用设备是不利的。

最近，作为 HF 和硫酸催化的烷基化工艺的替代，使用离子液体催化剂用烯烃来烷基化异链烷烃已引起关注。

在例如 US7285698 中，公开了一种制造烷基化油的方法，该方法使用复合离子液体催化剂来使异丁烷与丁烯反应。在 US7285698 的方法中，将异丁烷和丁烯供给至反应器单元中，并且通过使反应物与复合离子液体在烷基化条件下接触来形成烷基化油。将反应器流出物分离为烃相和离子液体相。将离子液体相再循环至反应器单元中，同时处理烃相来取得烷基化油。

目前的烷基化单元一直是为 HF 催化剂或硫酸(亦称作 SA)催化剂专门设计的，并不十分适合使用另外的催化剂，例如离子液体(亦称作 IL)催化剂。在例如 Liu 等 (Z.Liu, R.Zhang, CXu, R.Xia, Ionic liquid alkylation process produces high-quality gasoline, Oil and Gas Journal, 第 104 卷, 第 40 期, 2006)中提到，为了使用 IL 催化剂，可以将硫酸烷基化单元改型。在 Liu 等中提议增加用于再循环 IL 的调压罐

并修改沉降器内部来加强 IL 的分离。然而，Liu 发现，改型后的烷基化单元的性能并未达到最佳。

因此，本领域中需要将 HF 或 SA 烷基化单元改造为 IL 烷基化单元的改进方法。

现已发现，Liu 等所报道的未达到最佳的结果，至少部分是由 IL 催化剂的不同的失活/再活化行为引起的。

因此，本发明提供将 HF 或硫酸烷基化单元改造成离子液体烷基化单元的方法，其中，所述 HF 或硫酸烷基化单元至少包含：

-反应器单元，所述反应器单元用于使催化剂和烃反应物接触；

-分离器单元，所述分离器单元用于将反应器流出物分离为催化剂相和包含烷基化油的烃相；

-分馏器单元，所述分馏器单元用于将所述包含烷基化油的烃相分馏为至少一种包含烷基化油的物流；

-催化剂相再循环装置，所述催化剂相再循环装置将至少一部分的所述催化剂相从所述分离器单元再循环到所述反应器单元；

所述方法包括：

-通过设置用于向催化剂再循环装置中进行酸注入的装置和/或进行卤代烃注入的装置，来改造所述催化剂相再循环装置。

在第二方面，本发明提供制造烷基化油的方法，所述方法包括：

- a)在用于在离子液体催化剂存在下和在烷基化条件下由包含异丁烯和烯烃的进料混合物制造烷基化油的烷基化过程中，从制造烷基化油的该过程中分离出全部或部分所述的离子液体催化剂；
- b)将卤化氢或卤代烃注入到酸性离子液体的分离出的部分中；和
- c)将其中已导入卤化氢或卤代烃的所述酸性离子液体再导入到步骤 a)的制造烷基化油的过程中。

在第一方面中，本发明涉及将 HF 或 SA 烷基化单元改造为 IL 烷基化单元的方法。本文所述的改造是指，对设计用来运行特定工艺的已有单元或工艺设备进行修改或改变，从而使其适合运行其他工艺。可以使用所获得的 IL 烷基化单元来运行本发明第二方面的方法，从而通过使异链烷烃与烯烃在 IL 催化剂存在下在烷基化条件下反应来在烷基化过程中制造烷基化油。常见的 IL 烷基化条件(或工艺条件)在本领域中是已知的，因此应认识到的是，实际的运行工艺条件尤其依赖于反应物和催化剂的确切组成。

在烷基化过程中，反应器单元中的温度优选为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，但温度必须高至足以保证离子液体为液体形式。

为了抑制在反应器中形成蒸汽，在压力下进行烷基化过程，反应器中的压力优选为 $0.1\text{MPa}\sim 1.6\text{MPa}$ 。

烷基化过程可以是半连续过程或连续过程。通常，异链烷烃是异丁烷或异戊烷，烯烃是含有 $2\sim 8$ 个碳原子、更优选 $3\sim 6$ 个碳原子、进一步优选4或5个碳原子的烯烃，后两种也称作C4烯烃和C5烯烃。适合的烯烃的实例包

丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯或其混合物。

在 IL 烷基化过程中，将新鲜的异链烷烃和烯烃以一定的摩尔比供应到该过程中，其中所述摩尔比优选为 1 以上，通常为 1:1 至 40:1，更优选为 1:1 至 20:1。对于连续反应的情况，通过将一种或多种含有异链烷烃的物流再循环，可以将过量的异链烷烃再循环到反应器单元中。

下文所述的下游是指从反应器单元到分馏器单元的流体流动路径的方向。下文所述的上游是指相反的方向，即从分馏器单元到反应器单元。

已有的 HF 和 SA 烷基化单元至少包含用于使反应物与催化剂接触的反应器单元。反应器单元优选包含至少一个反应物进口和至少一个反应器流出物出口。优选的是，反应器单元还包含至少一个催化剂进口。设置在硫酸烷基化单元中的常见反应器单元是所谓的 Stratco 接触器。在例如 Stratco 接触器中，烃反应物与催化剂一起被导入 U 形反应器流体流动路径中。对于 HF 烷基化而言，常见的反应器包括例如 Stratco 接触器、重力循环反应器和乳液反应器。

通常，在反应器流体流动路径中设置冷却管来除去放热的烷基化反应所产生的热量。作为另一选择，对酸再循环物流的实施冷却。反应器单元的流出物是催化剂和烃相的混合物，后者包含烷基化油和未反应的反应物(主要为异链烷烃)。

通常将反应器单元的流出物供应至分离器单元，从而将反应器流出物分离为催化剂相和包含烷基化油的烃相。优选的是，分离器单元包含至少一个进口(所述进口通常用于反应器流出物或由其产生的物流)以及至少一个催化剂相出口和至少一个含烷基化油的烃相的出口。

优选的是，在被改造的 HF 和 SA 烷基化单元中所用的分离器单元是沉降器单元。由于 HF 和 SA 催化剂对烃的亲合力较低，这两个相在重力作用下容易分开。本文所述的沉降器单元是指在重力作用下使两种液相分开的任何分离器单元。实际上，HF、SA 和 IL 催化剂的密度都高于烃相的密度，因此反应器流出物通常在沉降器中分离为上方的烃相和下方的催化剂相。

对于 SA 烷基化的情况，设置催化剂相再循环装置来将 SA 催化剂从沉降器单元再循环至反应器单元。通常，为了保持催化剂活性，将部分 SA 催化剂作为已消耗的催化剂从工艺中移除，并添加新鲜的 SA 催化剂来使催化剂水平和活性保持不变。

对于 HF 烷基化的情况，使 HF 催化剂再生并将其再循环到流程中供再次使用。

因此，HF 烷基化单元包含催化剂相再循环装置来再循环 HF 催化剂，并与单独的再生过程组合。

在 SA 和 HF 烷基化中，在沉降器中获得的含有烷基化油的烃相至少部分地被供应至分馏器单元，来取得烷基化油。分馏器单元优选包含至少一个含烷基化油的烃相的进口。分馏器单元通常包含一个或多个蒸馏子单元，包括例如主分馏器(在本领域中亦称为异构物提馏塔(iso-stripper))、酸提馏塔和/或脱丙烷塔。

在分馏后，可以将所获得的烷基化油用来制备航空汽油或作为汽油用调和成分。

烃相还可能包含显著量的未反应的异链烷烃。优选的是，通过所提供的用于将异链烷烃从分馏器单元再循环至反应器的装置，将该异链烷烃的至少一部分再循环到反应器单元。通过对烃相进行分馏，还可以获得其他烃

在已有的 HF 或 SA 烷基化单元中，设置装置以使反应物和催化剂进入反应器，

并且将反应器流出物供应至分离器单元并随后将含有烷基化油的烃相供应至分馏器单元。不必将反应器流出物从反应器单元直接传送至分离器单元。

可以对反应器流出物进行中间处理，例如在热交换器中进行冷却或加热。这同样适用于正被供应至分馏器单元的含有烷基化油的烃相。通常，通过设置将反应物和催化剂导入反应器单元的装置，来产生反应物、

产物和催化剂的流体流动路径。此外，设置装置来将反应器流出物从反应器单元的反应器流出物出口供应至分离器单元的反应器流出物进口，其中所述分离器单元在流体流动路径中位于反应器单元下游。另外，设置装置来将含有烷基化油的烃相从分离器单元的含烷基化油的烃相的出口供应至分馏器单元的含烷基化油的烃相的进口，其中所述分馏器单元在流体流动路径中位于分离器单元下游；设置催化剂相再循环装置来将催化剂从沉降器单元再循环至反应器单元。

离子液体在本领域中因其催化烷基化反应的能力而为人所知。本发明中所用的

催化剂是含有阳离子的复合离子液体，所述阳离子源自含有烷基的胺、咪唑鎓或吡啶的氢卤酸盐。优选的是，所述阳离子包含由四个取代基饱和的氮原子，在这些取代基中有至少一个氢原子和一个烷基。更优选的是，烷基取代基是选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基中的至少一种。适合的阳离子的实例包括三乙基铵

(NEt₃H⁺)和甲基二乙基铵阳离子

(MeNEt₂H⁺)

复合离子液体的阴离子优选为铝类路易斯酸，特别是铝卤化物，优选氯化铝

(III)。由于氯化铝和溴化铝路易斯酸的高酸性，优选将氯化铝或其他铝卤化物与第二种或更多种金属卤化物、硫酸盐或硝酸盐组合来形成配位阴离子，特别是源自两种以上金属卤化物的配位阴离子，其中至少一种金属卤化物是铝卤化物。适合的其他金属卤化物、硫酸盐或硝酸盐可以选自下述金属的卤化物、硫酸盐或硝酸盐：所述金属选自周期表中的 IB 族元素、周期表中的 IIB 族元素和周期表中的过渡元素组成的组。适合的金属的实例包括铜、铁、锌、镍、钴、钼、钛、银或铂。优选的是，

所述金属卤化物、硫酸盐或硝酸盐是金属卤化物，更优选为金属氯化物或溴化物，例如氯化亚铜(I)、氯化铜(II)、氯化镍(II)、氯化亚铁(II)。优选的是，铝化合物与其他金属化合物的摩尔比为 1：100 至 100：1，更优选为 1：1 至 100：1，再优选为 2：1 至 30：1。通过使用包含铝和其他金属的配位阴离子，可以获得改进的烷基化油产物。在例如 US7285698 中描述了一种制备此类催化剂的方法。特别优选的催化剂是含有源自氯化

铝(III)和氯化铜(II)或者源自氯化铝(III)和氯化亚铜(I)的配位阴离子的酸性离子液体催化剂。

在本发明第一方面的方法中，设置了用来使离子液体催化剂复原的装置。在本发明第二方面的方法中，在烷基化过程的运行中 IL 催化剂被复原。

对于 SA 烷基化的情况，已消耗的 SA 催化剂被丢弃或器外再生。因此，常规的 SA 烷基化单元不会包含任何催化剂再生单元。在 HF 烷基化中，催化剂得到回收和再生。然而，HF 再生是通过从 HF 中除去水和酸溶性油(ASO)来进行的。这种再生处理不足以使 IL 催化剂再生。在使用离子液体对烷基化反应进行催化时，路易斯酸和 Bronsted 酸都起作用，离子液体的路易斯酸性主要决定对所获得的产物的选择性，而离子液体的 Bronsted 酸性是能否产生碳阳离子的决定因素。已观察到，在依靠离子液体作为催化剂的烷基化过程中，烷基化油产物通常包含 0.001 重量%~1 重量%的卤化物，特别是烷基卤化物。这表明，随着反应的

酸逐渐丧失，因此 IL 催化剂也失去了活性。因此，本发明包括对离子液体的 Bronsted 酸的酸性的复原(或再生)。为了恢复至少一部分 IL 催化剂活性，即其酸的酸性，优选将适合的酸导入该至少部分失活的催化剂。优选的是，此类酸是卤化氢(亦称作氢卤酸)，更优选为盐酸(亦称作氯化氢或 HCl)或氢溴酸(亦称作溴化氢或 HBr)。例如，可以使催化剂与氯化氢接触来复原该催化剂。这可以通过将氯化氢或其他适合的酸导入反应器单元中或导入至少一部分反应器流出物(其包含至少一部分酸性离子液体催化剂)中来实现。优选的是，使氯化氢或其他适合的酸与至少一部分反应器流出物接触，其中所述反应器流出物包含至少一部分酸性离子液体催化剂。更优选的是，在 IL 催化剂在沉降器单元中与烃分离后，使氯化氢或其他适合的酸与 IL 催化剂接触。

在本发明第一方面的方法中，通过另外设置用于向催化剂相再循环装置中(即在分离器单元和反应器单元之间)进行酸注入的装置，来改造用于将 HF 或 SA 催化剂从分离器单元供应至反应器单元的催化剂相再循环装置。适合的进行酸注入的装置包括气体和液体注入器或者气体鼓泡器，且优选与适合的酸储存容器组合。例如，在注入氯化氢的情况下，进行酸注入的装置可以包含以流通方式与储存气态氯化氢的容器连通的气体注入器或鼓泡器。适合的是，可以设置包含文丘里吸收器的循环装置，从而使用文丘里吸收器来将回收的至少部分催化剂相循环并与气顶混合。优选的是，设置装置来进一步使酸与 IL 混合。

氯化氢与酸性离子液体催化剂反应。加入氯化氢直至不再消耗氯化氢，即直至饱和。氯化氢消耗可以测量压降来追踪。优选的是，添加氯化氢分规律的多步进行，同时每个添加步骤之间测量压力。通过分多个小步添加氯化氢，减少了不需要的氯化氢在饱和后的形成。为了跟踪观察氯化氢压力，优选在催化剂再循环或反应器单元中设置测量压力的装置。

化氢因氯化氢在酸性离子液体中的过饱和而在反应系统中积累。通过设置例如用惰性气体(例如氮气)进行冲洗的装置,可以将残留的气态氯化氢从反应系统中清除。然而,这将需要其他装置来供应氮气并需要对被氯化氢污染的氮气进行后续的储存和处理。此外,会失去一部分被供应用来进行复原的氯化氢。优选的是,通过将其他的已消耗

的酸性离子液体催化剂(例如,含有已消耗的催化剂的物流的形式)混入复原并再循环的酸性离子液体催化剂相流出物(即,包含添加的氯化氢的再循环催化剂相)中,来减少上述氯化氢的积累。本文所述的已消耗的酸性离子液体催化剂是指,已作为催化剂用于化学反应中且尚未用氯化氢复原的酸性离子液体催化剂。通过使已消耗的酸性离子液体与由于最初的过饱和而存在的气态氯化氢反应,可以消耗掉至少一部分剩余的氯化氢。可以从外部来源导入已消耗的离子液体催化剂,然而优选的是,在催化剂相

再循环装置中设置装置来使部分离子液体催化剂绕过复原过程并随后将已复原的物流和绕过的物流混合,对优选 1%~99%、更优选 1%~50% 的 IL 进行酸注入复原。

作为另一选择,可以通过将卤代烃注入到催化剂再循环装置中的 IL 中,来使 IL 催化剂复原或再生。优选的是,所述卤代烃包含 4~8 个碳原子。优选的是,所述卤代烃中的卤素和与该卤素连接的碳是仲碳原子或叔碳原子。适合的卤代烃包括含有 4 个碳原子的氯烷烃或溴烷烃。优选的是,所述卤代烃是满足上述要求的卤代烷,特别优选的卤代烷具有 4~8 个碳原子,例如 2-氯(溴)-2-甲基丙烷、2-氯(溴)-2-甲基己烷、2-溴丁烷和 2-氯丁烷。卤代烃注入可以代替酸注入或可以与酸注入一起进行。可以使用单独的适合的进行卤代烃注入的装置来进行卤代烃注入,或者可以使用与注入酸所用的相同装置来实现卤代烃注入。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/725124104030011234>