



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101885655 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 17

(21) 申请号 201010225788. 8

(22) 申请日 2010. 07. 05

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1
号

(72) 发明人 赵国英 张锁江 辛加余 张震
张香平

(51) Int. Cl.

C07C 2/62 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种制备烷基化油的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种由离子液体 / 超强酸耦合催化异构烷烃和烯烃烷基化反应制备烷基化油的方法。该方法使用异丁烷和 C4 烯烃为反应物, 离子液体 / 超强酸耦合体系为催化剂, 在反应度温度 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 压力为 0. 1-1. 6MPa, 时间为 0. 1-60 分钟范围内进行, 在釜式反应器内间歇或连续操作, 得到产物为高辛烷值的烷基化油。本发明的催化活性和 C8 及 TMP 选择性均可达到或超过工业生产烷基化油的水平, 离子液体 / 超强酸耦合催化剂具有腐蚀性低、和烷基化油易分离、可循环使用等优点。

1. 一种制备烷基化油的方法,其特征在于,以离子液体和超强酸耦合体系为催化剂,以异丁烷与烯烃为原料,在一定条件下催化剂和原料接触反应。

2. 如权利要求1所述一种制备烷基化油的方法,其特征在于,烯烃为1-丁烯、2-丁烯、异丁烯或者上述烯烃混合物。

3. 如权利要求1所述一种制备烷基化油的方法,其特征在于,反应温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求1所述一种制备烷基化油的方法,其特征在于,反应压力为0.1-1.6MPa。

5. 如权利要求1所述一种制备烷基化油的方法,其特征在于,烷烃和烯烃比为1-200。

6. 如权利要求1所述一种制备烷基化油的方法,其特征在于,反应时间为0.1-60分钟。

7. 如权利要求1所述一种制备烷基化油的方法,其特征在于,催化剂中阳离子可以为季胺类、咪唑类、吡啶类、含磺酸基类功能阳离子、质子氢阳离子等结构中的一种、两种或两种以上混合物组成,其阴离子可以为 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 等结构中的一种、两种或两种以上混合组成。

8. 如权利要求7所述,其特征在于,耦合催化剂中超强酸为多卤代烃类磺酸,可为三卤代甲磺酸、五氟乙磺酸、七氟丙磺酸等其中的一种、两种或两种以上混合超强酸,优选三氟甲磺酸。

9. 如权利要求7所述,其特征在于,超强酸在催化剂中所占比例为0.1-99.9%。

一种制备烷基化油的方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种制备烷基化油的方法，具体涉及一种由离子液体 / 超强酸耦合催化异丁烷 / 烯烃反应制备烷基化油的方法。

背景技术：

[0002] 异丁烷与丁烯烷基化反应制备的烷基化油是一种综合性能最高的汽油调和组分，具有高辛烷值、低硫、无芳烃、无烯烃、低 Reid 蒸汽压等优点，在炼油行业具有“黄金液体”的美称。随着近年来汽车工业的飞速发展、燃油规范的日益严格、高辛烷值油品需求量的急速增加、MTBE 的禁用和乙醇油的兴起，势必加重对烷基化油的依赖，推动世界各国烷基化工艺的进展。

[0003] 我国汽油调和组分中主要以催化汽油为主，约占 75%，而高性能的烷基化油组分严重短缺仅占 2.7%，远远低于发达国家的烷基化油含量（例如美国烷基化油占汽油组成 13-15%）。催化汽油烯烃和硫含量相对较高，尤其硫含量高达 756ppm，难于满足新的环保法严格规定（国标 IV 中明确规定烯烃含量不得高于 28%，硫含量不得高于 50ppm）。而重整油的发展又受到汽油中苯含量指标的制约。因此在我国大力发展烷基化，提高汽油组分中异构烷烃的比例是提高我国油品质量最直接、最有效的途径。

[0004] 由于存在严重的设备腐蚀和环境污染等问题，传统烷基化工艺（浓硫酸法和氢氟酸法）的广泛推广受到了很大限制。许多已投建的烷基化装置也处于半开半停的状态。例如氟化氢一旦泄露易形成剧毒的“气溶胶”漂流，会对方圆几公里的环境和人类生命造成极大的威胁和破坏。浓硫酸虽然毒性和挥发性较低，但是其酸耗量非常大，大约 1 吨烷基化油能消耗 100 公斤硫酸。大量废酸的产生和处理，不仅对环境带来的极大危害，也极大地增加了烷基化油的生产成本。硫酸再生（除水和重烃类物质）的造价是新鲜硫酸的 2-3 倍。因此开发新一代低污染低酸耗的烷基化催化剂已成为炼油工业中一个非常重要和亟待解决的研究课题。

[0005] 近年来世界各国包括学术界和工业界投入大量人力、物力，以期解决氢氟酸和硫酸工艺中所存在的问题。目前 C4 烷基化反应主要集中在三个研究方向：先进液体酸烷基化技术、固体酸烷基化技术、传统硫酸和氢氟酸工艺的改进。近几十年来在固体酸催化烷基化方面已经做了大量工作，但是迄今为止催化剂失活快和再生成本高，这一“瓶颈”问题仍未得到技术性的突破。传统工艺的改进，只能对原有工艺做部分修改，不能解决其根本问题。

[0006] 离子液体是一类完全由正负离子组成全新的室温液体物质，由于其独特的物理化学性质：极低的蒸汽压、宽泛的液态温度范围、良好的溶解能力、特定功能的可设计性等等，近二十多年来，在化学化工领域引起前所未有的关注。酸性离子液体催化烷基化制备烷基化油已成为近年来先进液体酸催化烷基化技术的主要发展方向。代表性的工作是氯铝酸类离子液体催化 C4 烷基化技术，相关专利有中国专利 CN1432627A、CN1836780A、CN101619010A 等。但氯铝酸类离子液体由于其容易和含给电能力较强的化合物络合，对水敏感以及产物油中氯含量超标等问题，在某种程度上限制了其工业化的推广应用。中国专

利公开号 CN101177371A 提供了一种由磺酸类离子液体催化 C4 烷基化的方法,该方法具有反应条件温和、低腐蚀、易分离、可循环使用等优点,但是存在催化活性低、TMP 选择性和油品辛烷值低等缺点。

[0007] 在美国专利 US3778489 中, Parkert 曾经提到各种各样的强酸都可以作为催化剂催化烯烃和异丁烷的烷基化反应,其中包括三卤代甲磺酸,比如三氟甲磺酸,并且提出可以通过添加适量的水、醇、硫醇、醚等物质提高其催化活性。在随后美国专利 US4118433 中, Innes 提到三氟甲磺酸单独使用催化烯烃烷基化其催化活性很差,但是和 HF 混合会极大提高烷基化油品的质量和油品收率。在 Applied Catalysis A:General, V0146(1), 1996, 107-117 文献中, Olah 认为三氟甲磺酸是 C4 烷基化非常优良的催化剂,三氟乙酸或者水的加入可以调整催化体系的酸度以及催化活性。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种以离子液体 / 超强酸耦合体系为催化剂,以异丁烷和 C4 烯烃为原料制备烷基化油的方法。

[0009] 本发明提出的制备烷基化油的方法,以离子液体 / 超强酸耦合体系为催化剂,以异丁烷与烯烃为原料,在 $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内进行,反应压力为 0.1-1.6MPa,烷稀比为 1 ~ 200,反应时间为 0.1-60 分钟。

[0010] 上述方法中,催化剂为离子液体 / 超强酸耦合催化剂。其特点在于耦合体系中阳离子可以为季胺类、咪唑类、吡啶类,含磺酸基类功能阳离子、质子氢阳离子等结构中的一种、两种或两种以上混合组成,其阴离子可以为 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 等结构中的一种、两种或两种以上混合组成。

[0011] 上述方法中,耦合催化剂中超强酸为多卤代烃类磺酸,如三卤代甲磺酸、五氟乙磺酸、七氟丙磺酸等,优选三氟甲磺酸,在整个催化剂中的占比例为 0.1-99.9%。其特点是在于添加离子液体后,耦合催化剂的催化活性、对烷基化原料的溶解性、产物选择性和收率有很大提高。

[0012] 上述方法中,耦合催化剂中离子液体,可以为中性离子液体或者酸性离子液体。其特点在于其阳离子可以是季胺类、咪唑类、吡啶类、含磺酸基类功能阳离子等结构中的一种或两种以上,其阴离子可以为 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 等结构中的一种或两种以上。其中离子液体由酸碱中和一步法、或者季胺化、离子交换法两步合成。

[0013] 上述方法中,烷基化反应是指异丁烷和 C4 烯烃发生的反应,其中 C4 烯烃是指 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、两种或两种以上上述丁烯混合物。

[0014] 本发明中烷基化反应的原料,烯烃为 1-丁烯,2-丁烯,异丁烯或上述混合物、烷烃为异丁烷,产物主要成分为辛烷值较高 C8 异构烷烃。反应温度可在 $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内进行,优选 $0-40^{\circ}\text{C}$ 。反应压力可控制在 0.1-1.6MPa,优选 0.3-0.6MPa。异丁烷和烯烃的比例在 1-200 范围之间,优选 5-15 之间。反应时间为 0.1-60 分钟,优选 0.2-30 分钟。反应可以在带有搅拌装置的间歇高压釜或者工业上硫酸烷基化反应所使用的连续生产装置中进行。

[0015] 本发明所提出的离子液体 / 超强酸耦合催化制备烷基化油的方法,具有以下优点:1) 可提高异丁烷在催化剂中的溶解度,增加反应物和催化剂的接触,从而降低烷烯比,减少异丁烷的循环量,降低能耗。2) 挥发性低、腐蚀性低、并且和产物容易分离 3) 对水、空

气稳定,克服了氯铝酸类离子液体对水敏感的缺点。4) 烷基化油剂中 C8 选择性高,可达 80%以上;C8 油中高辛烷值的 TMP 选择性高,可达 7 以上,基本达到工业氢氟酸和浓硫酸烷基化工艺的水平。

具体实施方式

[0016] 本发明通过以下实施例说明,但本发明并不限于下属实施例,在不脱离前后所述宗旨的范围下,变化实施例都包含在本发明的技术范围内。

[0017] 离子液体的制备:

[0018] 实例 1

[0019] 在常温下,将稍过量的 1-溴丁烷缓慢加入 N-甲基咪唑 (0.5mol) 中,并强烈搅拌 2h,然后在常温下反应 72h。反应后形成两相,把含有未反应物的上相倒出,下相经过重结晶、旋蒸去除残留有机杂质、真空干燥,得到 BmimBr。然后将 [Bmim]Br (0.5mol) 二氯甲烷溶液加入到高浓度的 NaBF_4 水溶液 (0.55mol) 中,常温下搅拌反应 24h。反应完毕,将二氯甲烷相用水少量多次洗涤去除溴离子,然后旋转除去二氯甲烷后真空干燥,得到离子液体 BmimBF₄。

[0020] 实例 2

[0021] 反应步骤同实例 1。由 BmimBr 和 NaSbF_6 离子交换制得离子液体 BmimSbF₆。

[0022] 实例 3

[0023] 反应步骤同实例 1。由 BmimBr 和 NaPF_6 离子交换制得离子液体 BmimPF₆。

[0024] 实施例 4

[0025] 将丁基磺酸内酯 (0.5mol) 加入等摩尔 N-甲基咪唑的甲苯溶液中,在 40℃ 下搅拌 24 小时,使之反应完全。冷却洗涤后得到白色粉末状两性离子。然后将等摩尔三氟甲磺酸缓慢加入到两性离子的水溶液中,在 40℃ 下搅拌 48 小时。然后洗涤后旋蒸除水干燥,得到离子液体 1-丁磺酸基 3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐 $-\text{BsmimCF}_3\text{SO}_3^-$ 。

[0026] 实例 5

[0027] 步骤同实例 4。用 N-丁基咪唑和丁基磺酸内酯反应生成两性离子,然后和三氟甲磺酸反应制得离子液体 1-丁磺酸基 3-丁基咪唑三氟甲磺酸盐 $-\text{BsbimCF}_3\text{SO}_3^-$ 。

[0028] 实例 6

[0029] 步骤同实例 4。用吡啶和丁基磺酸内酯反应生成两性离子,然后和三四氟硼酸反应制得离子液体 N-丁磺酸基吡啶四氟硼盐三氟甲磺酸盐 $-\text{BspyBF}_4^-$ 。

[0030] 实例 7

[0031] 将 1mol 氟硼酸缓慢加入稍过量的 N-甲基二乙醇胺中,在 25 度下搅拌 24 小时,使之反应完全。冷却后用丙酮洗涤、旋蒸、干燥,得到离子液体 N-甲基二乙醇胺的氟硼酸盐 MDEABF₄。

[0032] 离子液体 / 超强酸耦合催化剂的制备

[0033] 实施例 8 ~ 14:

[0034] 在上述实施例 1-7 制备的离子液体中加入三氟甲磺酸,三氟甲磺酸占催化剂 0-100% 得到催化剂。

[0035] 表一、催化剂的制备条件

[0036]

实施例	离子液体		三氟甲磺酸
	实施例	质量(g)	质量(g)
8	1	10	20
9	3	15	15
11	4	10	20
12	5	10	20
13	6	10	20
14	7	10	20

[0037] 烷基化反应

[0038] 实例 15-22

[0039] 将上述实施例 8-14 制得的催化剂 20ml 加入带搅拌的反应器中,用氮气除去反应器中的空气,剧烈搅拌,利用高压泵泵进异丁烷和丁烯(包括 1-丁烯,2-丁烯和异丁烯或其混合物)的混合原料 50ml,反应器内压力在 0.1-0.4MPa,原料中烷烯比为 10 : 1,在一定温度下反应一段时间。。反应完成后,放空未参加反应的异丁烷,将催化剂和生成物静置后,产物分层,上层为烷基化油,下层为离子液体,分离后可以得到烷基化油。反应条件和结果见表二。

[0040] 表二、实例 15-22 中的烷基化反应

[0041]

实例	催化剂 实施例	反应 时间 (min)	反应 压力 (MPa)	反应 温度 (℃)	C5-C7 (%)	C8 (%)	C9+ (%)	TMP/ DMH	RON	MON
15	实例 8	10	0.4	10	5.31	83.88	10.81	7.15	94.9	93.3
16	实例 8	20	0.4	10	5.39	85.77	8.84	7.01	95.2	93.6
17	实例 9	20	0.4	10	7.53	83.18	9.33	7.88	95.9	94.2
18	实例 10	20	0.4	10	8.02	80.17	11.81	7.79	94.7	92.9
19	实例 11	20	0.4	10	7.06	81.12	11.82	8.36	95.3	93.4
20	实例 12	20	0.4	10	5.13	73.15	21.72	6.33	92.6	91.4
21	实例 13	20	0.4	10	6.13	70.60	23.26	7.58	93.0	91.4
22	实例 14	20	0.4	10	7.80	53.72	38.49	6.37	90.0	88.7

[0042] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的技术人员应当理解,可以对本发明的技术方

案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。