复合离子液体碳四烷基化技术开发与应用

孟祥海¹, 张睿¹, 刘海燕¹, 张璇¹, 刘植昌^{1*}, 徐春明^{1*}, Peter A.A. Klusener²

1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

2. 国际壳牌研究有限公司, 荷兰阿姆斯特丹 1031 HW

*通讯作者, E-mail: lzch@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn

收稿日期: 2017-10-13; 接受日期: 2018-01-23; 网络版发表日期: 2018-03-02

国家自然科学基金(编号: 21425626, 21036008, 20976194, 20206018)和荷兰壳牌石油公司(Shell Global Solution International B.V.)资助项目

摘要 碳四烷基化油是车用汽油的理想调和组分, 其在汽油中的调和比例伴随汽油质量标准的升级而不断提升. 中国石油大学(北京)从2000年开始选定氯铝酸离子液体碳四烷基化研究方向, 逐步完成了催化剂研发、离子液体碳四烷基化技术开发与工业示范. 研究了氯铝酸离子液体的组成、结构及其催化性能之间的关系, 设计合成了兼具高活性和高选择性的复合离子液体催化剂. 研究了复合离子液体催化剂的失活机理, 开发了催化剂再生方案以及氯铝酸离子液体Lewis酸活性的监控方法, 在中试装置上进行了2个月的长周期运行试验, 初步完成了复合离子液体碳四烷基化技术的工艺开发. 研发了新型的静态混合反应器与旋液分离器, 设计建成了包含原料处理、烷基化反应、催化剂再生、产品分离与精制4个系统的工业装置, 并获得了优异的工业运行结果. 复合离子液体碳四烷基化技术实现了产品和工艺的双绿色化, 有着良好的应用前景和推广价值.

关键词 离子液体, 碳四烷基化, 技术开发, 工业应用, 安全环保

1 引言

汽车尾气排放是大中城市空气污染的重要源头之一, 解决这一问题的直接措施就是快速提升汽油质量标准. 我国2017年开始实施的国V汽油标准以及将于2019年实施的国VI汽油标准, 重点就是限制汽油中硫、烯烃和芳烃含量. 烷基化油具有辛烷值高、敏感度低且硫、烯烃与芳烃含量极低等优点^[1,2], 是车用汽油的理想调和组分, 也是生产满足国V特别是国VI标准车用汽油必不可少的调和组分. 与美国、欧洲等发达国家和地区的车用汽油生产相比, 我国目前的烷基

化油产量偏低, 在车用汽油池中的调和比例还很低. 伴随人们对环保的日益重视与车用汽油标准的逐步升级, 烷基化油在我国车用汽油池中的调和比例正在不断增大, 同时烷基化油的生产在我国具有巨大的市场需求.

碳四烷基化是利用炼厂副产液化气中的异丁烷与丁烯在强酸催化下发生烷基化反应生成异辛烷为主要组分的烷基化油的过程. 目前全球应用的碳四烷基化技术主要有氢氟酸烷基化和浓硫酸烷基化两类, 均能生产出品质优良的烷基化油, 且有着丰富的工业运行经验, 但同时两种液体酸均有着较强的腐蚀性. 氢氟

引用格式: Meng X, Zhang R, Liu H, Zhang X, Liu Z, Xu C, Klusener P A A. Development and application of composite ionic liquid catalyzed isobutane alkylation technology. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 387–396, doi: 10.1360/N032017-00168

酸烷基化同时还具有较高的经济效益, 但是氢氟酸的剧毒特性要求必须建设严格的安全防护设施, 考虑到烷基化生产历史上氢氟酸泄漏带来严重的生态灾难等问题, 一些国家已经禁止新建氢氟酸烷基化工业装置, 并且要求离城市较近的氢氟酸烷基化装置搬迁或改造为其他烷基化工业装置^[1-3]. 传统浓硫酸烷基化生产过程中废酸生成量大, 废酸后续处理工艺复杂, 排放含硫气体和酸雾, 且处理成本高^[1,3]. 特别是新的酸雾排放指标几乎达到了酸雾形成的理论极限值, 造成废酸处理成本大幅度提高才能满足严苛的环保要求.

鉴于氢氟酸和浓硫酸碳四烷基化技术存在的上述弊端, 自20世纪80年代以来, 开发新型绿色烷基化技术一直是世界炼油工业不懈追求的目标, 同时也是最具挑战性的课题之一. 固体酸烷基化是最早得到关注的绿色碳四烷基化技术, 国内外众多研究单位研发了多种固体酸催化剂, 取得了较好的催化效果, 基本解决了氢氟酸与浓硫酸烷基化技术存在的上述问题^[3-5]. 但是, 固体酸催化剂固有的多孔特性, 造成催化剂孔道内容易结焦堵塞导致失活, 必须进行频繁的再生和大量的异丁烷循环, 导致工程复杂且装置能耗很大, 从而成为制约固体酸烷基化技术发展的瓶颈^[3,6]. 2015年有固体酸烷基化工业示范的报道^[7], 但至今未见具体的工业运行数据.

离子液体是完全由阴阳离子组成且熔点低于100℃的盐^[8]. 离子液体具有腐蚀性低、几乎不挥发、环境友好等优点, 被誉为21世纪的绿色溶剂与催化剂, 在化学化工相关研究中被广泛用作催化剂、助催化剂、溶剂、萃取剂等^[8-10]. 碳四烷基化是离子液体催化研究领域的一个分支, 国内外学者对此开展了大量研究, 研发了多种催化剂或助催化剂, 获得了较好的催化效果^[11].

氯铝酸离子液体是碳四烷基化研究中备受关注的离子液体^[11], 在其合成时 AlCl_3 摩尔分数大于0.5时具有较强的Lewis酸性, 且酸性可依据 AlCl_3 摩尔分数不同进行适当调节; 而当氯铝酸离子液体同时存在 HCl 时, 离子液体具有超强的Brønsted酸性. 法国石油研究院(IFP)的Chauvin等^[12]于1994年最早报道将氯铝酸咪唑类离子液体($[\text{bmim}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$)用于催化碳四烷基化, 并获得了可喜的催化效果. 该研究报道开启了氯铝酸离子液体催化碳四烷基化的研究序幕.

国外的研究单位包括美国辛辛那提大学(Univer-

sity of Cincinnati)^[13]、德国亚琛大学(University of Aachen)^[14]、美国堪萨斯大学(University of Kansas)^[15]、德国拜罗伊特大学(University of Bayreuth)^[16,17]、越南河内矿业地质大学(Hanoi University of Mining and Geology)^[16]、雪佛龙公司(Chevron Corporation)^[18,19]、壳牌石油公司(Shell Global Solution International B. V.)^[20]、美国环球油品公司(Universal Oil Products, UOP)^[21,22]等. 国内的研究单位包括中国石油大学(北京)^[23]、北京大学^[24]、北京化工大学^[25]、内蒙古大学^[26]、河南科技大学^[27]、郑州大学^[28]与中国科学院过程工程研究所^[28]等.

在报道的氯铝酸离子液体中, 阳离子供体包括卤代咪唑盐、有机胺盐酸盐、氯代吡啶盐和有机季磷盐4大类. 其中研究最多的是卤代咪唑盐, 特别是氯代咪唑盐. 当仅用氯铝酸离子液体作为碳四烷基化催化剂时, 所得烷基化油的品质往往低于工业硫酸法的烷基化油品质. 对此, 众多研究者考虑在氯铝酸离子液体中加入少量添加剂, 以期改善其催化性能并提升烷基化油品质. 研究的添加剂包括金属氯化物或氧化物、芳香烃、水、含水离子交换树脂等. 上述添加剂的使用在一定程度上提升了氯铝酸离子液体的催化性能, 所得烷基化油的品质有所提升(产物中C8选择性提升, 或TMPs选择性提升, 或烷基化油的研究法辛烷值(RON)提升等).

需要注意的是, 上述添加剂的使用同时存在一些弊端. 例如, 氯铝酸离子液体遇水会发生分解, 因此水以及含水离子液体交换树脂这两类添加剂的使用会受到限制. 在酸性催化体系中, 芳香烃易于跟烯烃发生烷基化反应生成烷基芳烃与多烷基芳烃, 不仅添加剂容易消耗, 且生成的多烷基芳烃的沸点高, 将导致烷基化油的终馏点偏高, 不满足车用汽油的质量标准. 金属氯化物或氧化物在氯铝酸离子液体中的溶解度很低, 添加后会导致催化体系含有固相, 将为后续的工业应用带来问题. 因此, 氯铝酸离子液体的改性需要综合考虑多方面的因素.

中国石油大学(北京)在前期固体酸碳四烷基化研究的基础上, 考虑到离子液体酸性可调且可以克服固体酸的固有缺陷, 从2000年开始选定氯铝酸离子液体碳四烷基化研究方向, 逐步完成了催化剂研发、离子液体碳四烷基化技术开发与工业示范, 下文就相关研究结果进行总结报道.

2 离子液体催化剂的研发

2.1 常规氯铝酸离子液体催化剂的研究

在离子液体催化剂研发过程中, 选择价格相对便宜的有机胺盐酸盐作为阳离子供体, 将其与 AlCl_3 按照不同的配比合成了多种氯铝酸离子液体, 分析其结构组成, 考察其对碳四烷基化的催化性能, 获得氯铝酸离子液体结构组成与催化性能的构效关系. 研究发现, 酸性氯铝酸离子液体与浓硫酸或氢氟酸相比具有可相匹敌的强酸性且腐蚀性低, 具有较高的碳四烷基化催化活性, 丁烯转化率可达100%, 且反应产物全部为异构烷烃. 但是烷基化油中C8组分的选择性不到50%, 远低于硫酸法烷基化油中C8组分选择性(约80%); 体现产物选择性和辛烷值大小的TMPs/DMHs (三甲基戊烷/二甲基己烷)比值仅2.2左右, 远小于工业硫酸法的7.7左右(表1). 目标产物TMP的选择性低导致烷基化油的辛烷值不高. 通过改变阳离子结构或阴离子构成(调变离子液体合成时 AlCl_3 的摩尔分数)等方法虽能部分改善其催化碳四烷基化的选择性, 但活性高而产品选择性差这一问题无法得到根本性转变.

液体酸催化碳四烷基化过程中同时存在烷基化、聚合、氢转移、异构、分解和歧化等反应(图1)^[5,29]. 催化剂的酸强度与类型会影响上述几类反应的发生程度: 强Brønsted酸和强Lewis酸均具有催化碳四烷基化的活性, 但强Brønsted酸有利于分解和异构化反应, 而强Lewis酸有利于聚合反应; 中强或弱Lewis酸能够活化双键并有利于氢转移反应及正碳离子的生成. 因此, 理想的碳四烷基化催化剂需要具有下述特性: (1) 具有适宜的强Brønsted酸或强Lewis酸中心, 以促进烷基化反应, 有利于C8异构化, 控制分解反应及聚合反应的深度; (2) 具有中等强度的Lewis酸中心, 以促进氢转移反应并利于碳正离子和C8异构烷烃的生成^[30].

常规氯铝酸离子液体存在Lewis酸和Brønsted酸两

图1 碳四烷基化主副反应历程示意图(网络版彩图)

种强酸中心: Al_2Cl_7^- 阴离子具有强Lewis酸酸性; 当有HCl存在时, 还具有超强酸Brønsted酸酸性^[31]. 这使得常规氯铝酸离子液体具有较高碳四烷基化活性, 但同时也导致了聚合和分解副反应增多. 常规氯铝酸离子液体阳离子对其酸性几乎没有影响, 而调变 AlCl_3 摩尔分数并不能改变氯铝酸离子液体的酸性阴离子结构, 即酸性来源及性质没变, 仅改变了离子液体中强酸的量, 这是导致C8选择性没有本质改善的根本原因. 因此, 要改变常规氯铝酸离子液体的酸强度, 只有引入新的酸性中心或者对现有酸中心结构进行调整.

2.2 复合离子液体催化剂的研发

若在酸性氯铝酸离子液体中引入存在空d轨道的过渡金属卤化物, 则可以在离子液体中引入弱的Lewis酸性中心, 同时还可以与已有的 Al_2Cl_7^- 和 AlCl_4^- 等阴离子配位形成新的酸性中心, 从而实现对离子液体酸性的有效调控. 据此, 在氯铝酸离子液体中引入 CuCl , 创新性地设计合成了同时含有Al和Cu两种金属配位中心结构(AlCuCl_5^-)的新型离子液体, 并将这类具有两种及以上金属配位中心复合阴离子结构的离子液体称为“复合离子液体”. 傅里叶变换离子回旋共振质谱和 ^{27}Al NMR证明了复合阴离子 AlCuCl_5^- 的存在^[32]. 正是 AlCuCl_5^- 阴离子的存在, 使得复合离子液体的催化性能显著改善. 进一步研究表明, 复合离子液体中 AlCuCl_5^- 的含量与催化性能的改善程度存在较好的对应关系, 即烷基化反应的选择性随阴离子中 AlCuCl_5^- 含量的增多而变好. 需要说明的是, 复合离子液体是均

表1 离子液体与浓硫酸碳四烷基化结果对比

催化剂	产品分布(wt%)			TMPs (wt%)	TMPs/DMHs
	$\text{C}_5\sim\text{C}_7$	C_8	C_9^+		
常规氯铝酸离子液体	35.7	46.5	17.8	31.8	2.2
复合离子液体	3.2	95.8	1.0	90.4	16.7
工业浓硫酸 ^{a)}	11.4	80.4	8.2	75.6	7.7

a) 为代表性工业运行结果.

一的液相, 与CuCl分散到氯铝酸离子液体中形成的悬浊液有着本质的区别。

开发出的复合离子液体对碳四烷基化表现出优异的催化活性和选择性。在优化的实验条件下, 即以2-丁烯为原料, 搅拌速率1500 r/min, 反应温度15℃, 酸烃体积比1:1, 烷烯摩尔比15:1, 反应时间15 min, 丁烯转化率达100%, 烷基化油中C8选择性、TMPs/DMHs比值RON分别高达95.8%、16.7与100以上^[33] (表1)。与常规氯铝酸离子液体相比, 复合离子液体催化碳四烷基化反应产品中C8组分以及TMP含量分别提高到约2倍和3倍, 并且相比浓硫酸烷基化也有了很大改善。

进一步机理研究表明, 反应选择性大幅度提高一方面是因为复合阴离子 AlCuCl_5^- 配位结构中存在的空配位点(图2)会优先与反应体系中的丁烯发生配位, 从而稳定丁烯, 使其不易发生聚合副反应; 另一方面, CuCl的引入降低了离子液体的整体酸强度, 减少了分解副反应的发生。因此, 复合离子液体通过双金属配位中心阴离子 AlCuCl_5^- 与常规氯铝酸离子液体阴离子 Al_2Cl_7^- 的协同作用, 使得复合离子液体具有可控的活性和优异的选择性。

3 复合离子液体碳四烷基化技术的开发

3.1 烷基化反应器的放大选型

复合离子液体碳四烷基化属于液-液非均相快速反应, 过长的反应时间会促使聚合、分解、歧化等副反应发生从而降低烷基化油的品质^[34]。碳四烷基化反应发生在烃与离子液体两相界面的薄层内, 反应速率受烃相向离子液体相传质的影响, 正比于两相的相界面面积^[35]。复合离子液体碳四烷基化实验室小试采用搅拌釜反应器, 体积大幅放大后会存在酸烃两相混合与传质性能变差的问题, 混合与传质时间将远大于碳四烷基化主反应所需要的理想时间。因此需要寻找合适的中试放大与工业生产规模的烷基化反应器。

图2 AlCuCl_5^- 的电荷分布及配位形式(其中□代表空配位点)(网络版彩图)

静态混合器具有混合效果好、分散与传递速率快、停留时间均匀且可调等特点^[36], 与复合离子液体催化碳四烷基化反应时间短、混合强度要求高的特点相匹配。依据釜式反应器内搅拌速率对烷基化产物分布的影响规律以及离子液体与烃相混合分散行为的研究结果^[37], 筛选出了型号合适的静态混合器作为烷基化反应器。利用该反应器考察了不同进料流量对复合离子液体催化异丁烷与2-丁烯烷基化反应的影响, 发现当进料流量大于 $0.45 \text{ m}^3/\text{h}$ 后(烃相与离子液体相达到良好混合), C8组分的选择性与烷基化油RON趋于稳定, 且烷基化油品质达到了采用搅拌釜反应器时的水平^[38]。

实验室小试采用搅拌釜反应器与碳四连续进料的反应方式, 烷基化油的生成速率约30~50 g/h。将搅拌釜反应器改为静态混合反应器后, 烷基化油的生成速率达到3 kg/h以上, 在反应器生产能力放大了约100倍的同时, 保证了烷基化反应选择性与烷基化油的品质没有下降。

3.2 复合离子液体催化碳四烷基化中试试验

在研发出兼具高催化活性和高选择性的复合离子液体催化剂之后, 进行了长周期中试试验, 以进一步考察复合离子液体碳四烷基化长周期反应特性、静态混合反应器的可行性、获取反应工艺参数与工程放大的基础数据。中试试验是在一套自行设计建造的20吨/年的离子液体碳四烷基化装置(图3)上进行的。该中试装置包含原料预处理、烷基化反应、异丁烷循环、产品分离、离子液体再生等关键流程。

系统考察了炼厂碳四原料中的杂质对离子液体及烷基化反应的影响, 发现水和甲醇能够直接导致离子液体结构的破坏; 含氧含硫化合物(二甲醚、甲基叔丁基醚等)分子中的O和S原子的孤对电子易与复合离子液体的Al或Cu形成配位, 从而影响反应活性和选择性。据此设定了碳四原料中关键杂质的控制指标(表2), 并进一步确定了原料预处理的干燥、脱硫、脱氧化物的工艺流程。

利用中试装置, 考察了原料中1-丁烯含量对烷基化油品质的影响。为获得高质量的烷基化油, 建议1-丁烯在总进料烯烃中的比例不超过10%。如果原料中1-丁烯含量较高, 则需要选择性加氢异构预处理, 使原料中的部分1-丁烯异构为2-丁烯。

图3 复合离子液体催化碳四烷基化中试流程. 1 原料罐; 2 异丁烷罐; 3 干燥罐; 4 烃类混合器; 5 烷基化反应器; 6 一级沉降罐; 7 二级沉降罐; 8 分馏塔; 9 天平; 10 HCl气瓶; 11 离子液体缓冲罐; 12 离心机; 13 冷凝冷却器; 14,15,17 冷却器; 16 再沸器; 18 废催化剂; 19 烷基化油

表2 复合离子液体碳四烷基化原料杂质控制指标

杂质	控制指标($\mu\text{g/g}$)
水	<10
甲醇	<10
二甲醚	<100
甲基叔丁基醚	<50
总硫	<20

中试期间还进行了挂片腐蚀实验. 发现复合离子液体80℃时对碳钢的腐蚀速率小于0.01 mm/a, 40℃时的腐蚀速率小于0.001 mm/a. 因此, 复合离子液体碳四烷基化可以利用全碳钢设备, 进而可大幅降低设备投资.

3.3 复合离子液体催化剂的失活与再生

中试试验在再现复合离子液体碳四烷基化的实验室小试结果的同时, 发现复合离子液体的催化活性会随烷基化长周期进行而逐渐降低直至完全丧失. 深入研究发现, 复合离子液体催化剂存在两个阶段的失活——首先是Brønsted酸的失活, 之后是Lewis酸的失活^[30].

第一类是Brønsted酸的失活. Brønsted酸是生成碳正离子、引发烷基化反应的关键. 烷基化过程中丁烯会与体系中的HCl发生加成副反应生成氯代烃并被不断带出反应体系, 不断消耗HCl进而使离子液体失去Brønsted酸性. 进一步分析发现, 失活复合离子液体

的阴离子结构没有发生变化, Al_2Cl_7^- 及 AlCuCl_5^- 依然存在, 表明其Lewis酸酸性没有丧失(图4). 据此, 可通过连续(或定期)定量补充HCl (或氯代烃)的方式, 恢复第一阶段失活的复合离子液体的活性^[39].

第二类是Lewis酸的失活. 烷基化过程中不断通入HCl直至复合离子液体再次出现失活(Lewis酸失活), 发现此时其阴离子结构发生了变化. 原料中的含氧与含硫化合物等杂质中O与S原子的孤电子对能与复合离子液体的Al或Cu形成稳定的配合物, 从而破坏离子液体中 Al_2Cl_7^- 和 AlCuCl_5^- 的结构, 这是Lewis酸的失活原因. 可以通过补充Lewis酸活性组分的方式恢复Lewis酸的活性.

复合离子液体的失活机理以及活性恢复如图5所示, 通过连续补充(或定期间歇补充) HCl (或氯代烃)和Lewis酸活性组分, 可维持复合离子液体的催化活性.

复合离子液体碳四烷基化过程中会有微量的固渣生成. 进一步研究发现^[40], 固渣的主要组分是CuCl以及少量的铝氧化合物与铜氧化合物. 烷基化过程中生成的微量酸溶油会破坏复合离子液体的阴离子结构, 致使部分CuCl析出生成固体. 原料中的痕量水、醇等含氧化合物也会与阴离子中的Al原子作用, 从而破坏阴离子结构, 并生成少量铝氧化合物. 烷基化过程中生成的固渣, 需要及时从反应体系中分离出来. 固渣可作为铜铝的冶炼原料; 也可分离出CuCl作为复合离子液体的合成原料, 剩余的组分可作为铝的冶炼原料或者用于生产絮凝剂.

3.4 复合离子液体催化活性的监控方法

复合离子液体在碳四烷基化过程中存在失活现象, 因此需要适时对复合离子液体的活性组分进行补充再生. 然而, 复合离子液体是一种新型催化材料, 若无有效表征其活性的方法, 则难以确定活性组分的添加量与添加时机. 因此, 为了在连续烷基化生产过程中实现复合离子液体活性的精确掌控, 需要开发一种监控复合离子液体催化活性的可行方法.

复合离子液体的Brønsted酸性可以通过连续定量补充HCl来维持, 因此为了实现复合离子液体在工业化生产过程中的长周期运转, 适时补充Lewis酸活性组分成为关键. 通过研究复合离子液体的酸性与活性来源, 发现复合离子液体的Lewis酸性阴离子与指示剂(含N、O、S的有机物)作用存在红外特征峰, 且特征

图4 新鲜与失活复合离子液体的 ^{27}Al NMR谱图. 1新鲜复合离子液体; 2 Brønsted酸失活的复合离子液体(网络版彩图)

图5 复合离子液体失活机理-活性恢复示意图(网络版彩图)

峰的强度与Lewis酸性阴离子的浓度存在定量关系, 并通过烷基化寿命实验进行了验证^[41~43].

基于此, 开发了一种定量监测复合离子液体Lewis酸活性的方法: 原位红外-配位滴定法^[30,44] (图6). 以含有N、O、S等元素的有机物为滴定剂, 用原位红外实时检测滴定剂的特征官能团与活性组分配位作用后红外特征峰的变化, 以红外特征峰强度不随滴定剂的加入而变化或出现最大值时为滴定终点. 研究定义了复合离子液体的活性指数(AI_{IL}), 其含义是与1 kg离子液体的酸性离子配位需要消耗的指示剂的摩尔数. 活性指数可定量反映氯铝酸类离子液体的Lewis酸活性.

3.5 复合离子液体碳四烷基化中试长周期运行

在确定复合离子液体催化剂活性恢复方案与建立催化活性定量检测方法的基础上, 利用中试装置开展了连续2个月的长周期运行试验. 运行结果如图7所示. 长周期中试试验进一步重现了复合离子液体对碳四烷

图6 Lewis酸活性监测的原位红外-配位滴定法(网络版彩图)

基化的优异催化效果, 同时验证了催化剂再生方案与活性监测的可行性, 初步完成了复合离子液体碳四烷基化技术的工艺开发, 为该技术的工业应用奠定了坚实基础.

4 复合离子液体碳四烷基化技术的应用

4.1 关键设备的研发

复合离子液体黏度高、密度大, 而碳四烷基化反应主要发生在液液相界面上, 且反应速率快、副反应多. 因此, 复合离子液体碳四烷基化技术的工程放大需要强化酸烃两相的传质与反应, 并实现反应后酸烃两相的高效快速分离. 通过搅拌釜反应器内的混合实验, 并结合群体平衡方程耦合计算流体力学方法, 研究了烃相与离子液体相的液滴分散行为以及破碎和并聚特性^[37]; 然后与复合离子液体碳四烷基化的实验结果进行关联, 实现了对不同构型反应器内的液滴尺寸分布与反应效果的预测.

结合复合离子液体碳四烷基化反应动力学研究和

图 7 复合离子液体碳四烷基化中试长周期运行试验结果(网络版彩图)

流体力学的模拟计算及实验验证, 开发了具有新型内构件的静态混合反应器(图8), 强化了离子液体催化剂与原料烃的充分混合与传质, 保证了碳四烷基化液快速反应的效率; 同时, 开发的新型旋液分离器(图8)强化了离子液体与产品烃的高效分离, 实现了离子液体催化剂在反应器和分离器间的连续顺畅循环。

4.2 工业烷基化装置的设计建设

在离子液体基础物性研究的基础上, 结合复合离子液体的结构特征, 通过系统拟合和关联研究, 建立了复合离子液体碳四烷基化工艺的Aspen物性数据集并利用Aspen Plus软件开展了流程模拟, 开发了复合离子液体碳四烷基化工艺, 其工艺原理流程如图9所示。

该工艺包括4个主要系统: (1) 原料预处理系统. 包括脱甲醇、脱硫、选择性加氢异构和脱水干燥单元, 在增强装置对原料适应性的同时, 为工艺过程提供优质原料. (2) 反应系统. 采用静态混合反应器并辅以多点进料, 在较低异丁烷循环量的前提下实现反应器内部较高的烷烯比, 保证烷基化反应选择性与烷基化油品质. (3) 催化剂再生系统. 在固渣颗粒特性研究的基础上, 结合体相离子液体的组成特性, 确定了密封卧螺沉降离心机的方案; 确定了补充氯代烃和活性组分的离子液体再生方案. (4) 产品分离与精制系统. 专门研制了新型旋液分离器, 设计了耦合旋液分离与沉降分离的酸烃分离系统, 保证了反应后离子液体相与烃相的快速高效分离; 同时设计了特殊的氯代烃侧线抽出和常规的异丁烷循环, 以及烷基化油的脱氯塔, 保证了烷基化油的品质^[30]。

2011年, 中国石油大学(北京)与山东德阳化工有

图 8 静态混合反应器与旋液分离器示意图(网络版彩图)

图 9 复合离子液体碳四烷基化工艺流程示意图. 1原料处理塔; 2 加氢反应器; 3 脱丙烷塔; 4 干燥塔; 5 烷基化反应器; 6 旋液分离器; 7 沉降罐; 8 碱洗水洗塔; 9 气液分离器; 10 压缩机; 11 主分馏塔; 12 脱氯塔; 13 萃取塔; 14 溶剂回收塔; 15 液固分离器; 16 再生器; 17 碳四原料; 18 丙烷; 19 异丁烷; 20 正丁烷; 21 氯代烃; 22 废催化剂; 23 烷基化油

限公司签署合作协议, 着手建设世界首套10万吨/年复合离子液体碳四烷基化的工业装置. 该工业装置于2013年建成并一次开车成功, 至今已安全稳定运行约4年。

4.3 工业烷基化装置运行结果

复合离子液体碳四烷基化工业装置负荷率可达100%, 对市场购得的碳四原料具有很强的适应性, 丁烯转化率达100%. 工业装置的主要操作参数与技术经济指标如下。

操作条件: 反应器进料口烷烯比平均为10:1; 反应器内酸烃体积比大于1:1; 碳四进料温度约11℃, 循环离子液体温度约23℃, 反应器出口温度约26℃。

烷基化油品质: 初馏点介于24~40℃, 终馏点介于

187~198℃; RON控制在95以上, 优化条件下最高可达98以上(图10); 密度平均为0.696 kg/m³; 饱和蒸气压平均为41.6 kPa; 氯含量在5 mg/L以下(图11); 铜片腐蚀为1a.

工业装置运行期间, 复合离子液体的活性指数稳定在1.1以上. 装置运行3年压力容器和管道无腐蚀现象.

4.4 工业碳四烷基化技术性能对比

综合比较了工业运行的碳四烷基化工艺, 见表3. 复合离子液体碳四烷基化技术的产品质量整体略优, 并有如下竞争优势: (1) 本质安全. 复合离子液体与空气接触会在表面快速形成一层固体薄膜, 阻止酸雾形成, 对于环境和人身是安全的; 80℃时复合离子液体对碳钢的腐蚀速率小于0.01 mm/a, 对于全碳钢设备也是安全的. (2) 环境友好. 没有含酸废气的排放, 且废水的排放量少. (3) 投资更低. 整套装置都采用碳钢设备, 不需要额外的安全防护设施, 同规模建设投资约为硫酸法烷基化的60%.

5 结论与展望

伴随环保法规的日益严格和车用汽油质量标准的逐步提升, 碳四烷基化油在商品车用汽油中的调和比例在逐渐提升. 传统的浓硫酸或氢氟酸碳四烷基化技术存在严重设备腐蚀及潜在环境污染与人身危害等问题, 其发展受到了限制. 离子液体作为碳四烷基化的新

图 10 工业装置所得烷基化油RON (网络版彩图)

图 11 工业装置所得烷基化油Cl含量(网络版彩图)

型绿色催化剂, 相应的研究与技术开发日益受到重视. 中国石油大学(北京)经过10多年的研究, 成功开发了复合离子液体碳四烷基化技术, 生产出了品质优

表 3 工业运行的碳四烷基化工艺对比

工艺技术	氢氟酸烷基化	硫酸烷基化(含废酸再生)	复合离子液体烷基化
工艺特点	空管式反应器, 循环水冷却, 装置内酸再生, 安全防护等级高, 氢氟酸添加剂	卧式偏心反应器, 或立式填料反应器, 流出物制冷, 配套废酸再生	静态混合反应器, 旋液分离器, 流出物制冷, 装置内再生
烷烯比	13:1~15:1	7:1~10:1	8:1~12:1
反应温度(℃)	27~43	-3~10	15~25
反应时间(min)	5~20	20~30	0.1~2
产品RON	93~97	94~98	95~98.5
产品MON	91.5~94	92~94	92~94
产品杂质	微量含氟	微量含硫	微量含氯
酸耗(kg/t烷油)	0.4~0.6	50~80	~3
能耗(kgEO/t烷油)	~131	~145	~135
投资	约0.8倍	基准	约0.6倍
安全环保	安全性差、环境不友好	相对安全、环境不友好	安全性高、环境友好

良的烷基化油, 催化剂腐蚀性低、消耗少, 相比浓硫酸与氢氟酸烷基化技术更加安全环保, 实现了碳四烷基化产品和工艺的双绿色化. 该技术为商品汽油的清洁化和全面质量升级, 尤其是已颁布的国VI标准汽油的生产, 提供了一种崭新的解决方案, 具有广阔的应用

前景和推广价值.

尽管复合离子液体碳四烷基化技术已经实现了工业应用, 但是其在工艺过程优化、新型反应器研发、催化剂消耗与能耗降低等方面仍有较大的空间. 这些方面的研究突破将会进一步提升该技术的竞争力.

参考文献

- Feller A, Zuazo I, Guzman A, Barth JO, Lercher JA. *J Catal*, 2003, 216: 313–323
- Akpabio EJ, Neeka JB. *Petrol Technol Dev J*, 2013, 3: 84–97
- Weitkamp J, Traa Y. *Catal Today*, 1999, 49: 193–199
- Querini CA. *Catal Today*, 2000, 62: 135–143
- Hommeltoft SI. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 221: 421–428
- Albright LF. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 1409–1413
- 靳爱民. 化工时刊, 2015, 29: 26
- Welton T. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 2459–2477
- Welton T. *Chem Rev*, 1999, 99: 2071–2084
- Plechova NV, Seddon KR. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 123–150
- Wang H, Meng X, Zhao G, Zhang S. *Green Chem*, 2017, 19: 1462–1489
- Chauvin Y, Hirschauer A, Olivier H. *J Mol Catal*, 1994, 92: 155–165
- Yoo K, Namboodiri VV, Varma RS, Smirniotis PG. *J Catal*, 2004, 222: 511–519
- Kumar P, Vermeiren W, Dath JP, Hoelderich WF. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 304: 131–141
- Tang S, Scurto AM, Subramaniam B. *J Catal*, 2009, 268: 243–250
- Bui TLT, Korth W, Aschauer S, Jess A. *Green Chem*, 2009, 11: 1961–1967
- Pöhlmann F, Schilder L, Korth W, Jess A. *ChemPlusChem*, 2013, 78: 570–577
- Elomari S. Alkylation process using an alkyl halide promoted ionic liquid catalyst. US Patent, 20070225538 A1, 2007-09-27
- Lacheen HS, Elomari S. Ionic liquid system for an isoparaffin/olefin alkylation. US Patent, 20100158762 A1, 2010-06-24
- Liu ZC, Xu CM, Zhang R, Meng XH, Patroni AC, Klusener PAA. Process for preparing an alkylate. US Patent, 2012178982 A1, 2012-07-12
- Martins SC, Nafis DA, Bhattacharyya A. Asymmetric phosphonium haloaluminate ionic liquid compositions. US Patent, 20140113804 A1, 2014-04-24
- Buchbinder AM, Nafis DA, Bhattacharyya A, Martins SC. Process for alkylation using ionic liquid catalysts. US Patent, 20160289138 A1, 2016-10-06
- 黄崇品, 刘植昌, 徐春明, 刘耀芳. 石油炼制与化工, 2002, 33: 11–13
- 杨雅立, 王晓化, 寇元. 催化学报, 2004, 25: 60–64
- Zhang J, Huang C, Chen B, Ren P, Pu M. *J Catal*, 2007, 249: 261–268
- Liu Y, Hu R, Xu C, Su H. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 346: 189–193
- 李国芝, 汤红妍, 宋文生, 周冬菊. 河北化工, 2008, 31: 5–7
- 卢丹, 赵国英, 任保增, 江振西, 张锁江. 化工学报, 2015, 66: 2481–2487
- Albright LF, Li KW. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1970, 9: 447–454
- 徐春明, 刘植昌, 张睿, 孟祥海. 复合离子液体碳四烷基化技术. In: 王基铭, 著. 中国炼油技术新进展. 北京: 中国石化出版社, 2017. 227–234
- Cui J, de With J, Klusener PAA, Su X, Meng X, Zhang R, Liu Z, Xu C, Liu H. *J Catal*, 2014, 320: 26–32
- 刘植昌, 张彦红, 黄崇品, 高金森, 徐春明. 催化学报, 2004, 25: 693–696
- 刘植昌, 张睿, 刘鹰, 徐春明. 燃料化学学报, 2006, 34: 328–331
- Liu Z, Meng X, Zhang R, Xu C, Dong H, Hu Y. *AIChE J*, 2014, 60: 2244–2253
- Aschauer SJ, Jess A. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 16288–16298

- 36 Stankiewicz A, Moulijn JA. 化工装置的再设计——过程强化. 王广全, 刘学军, 陈金花, 译. 北京: 国防工业出版社, 2012
- 37 Qi L, Meng X, Zhang R, Liu H, Xu C, Liu Z, Klusener PAA. *Chem Eng J*, 2015, 268: 116–124
- 38 吴鹏. 复合离子液体催化C4烷基化短时反应动力学研究. 硕士学位论文. 北京: 中国石油大学(北京), 2016. 27–40
- 39 孟祥海, 刘植昌, 张睿, 徐春明. 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. 中国专利, CN101619010 B, 2013-04-03
- 40 Ma H, Zhang R, Meng X, Liu Z, Liu H, Xu C, Chen R, Klusener PAA, de With J. *Energy Fuels*, 2014, 28: 5389–5395
- 41 Zhang X, Zhang R, Liu H, Meng X, Xu C, Liu Z, Klusener PAA. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 11878–11886
- 42 张璇. 利用原位红外技术研究离子液体酸性. 硕士学位论文. 北京: 中国石油大学(北京), 2012. 32–76
- 43 赵若彤. 利用红外光谱法研究氯铝酸离子液体与含氧化合物的作用机理. 硕士学位论文. 北京: 中国石油大学(北京), 2014. 25–80
- 44 Liu ZC, Zhang R, Zhang X, Meng XH, Liu HY, Xu CM, Klusener PAA. Process for monitoring the catalytic activity of an ionic liquid. WO Patent, 2016202901 A1, 2016-12-22

Development and application of composite ionic liquid catalyzed isobutane alkylation technology

Xianghai Meng¹, Rui Zhang¹, Haiyan Liu¹, Xuan Zhang¹, Zhichang Liu^{1*}, Chunming Xu^{1*}, Peter A.A. Klusener²

¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

² Shell Global Solutions International B.V., Amsterdam 1031 HW, The Netherlands

*Corresponding authors (email: lzch@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn)

Abstract: Alkylate from isobutane alkylation is an ideal blending component of motor gasoline. In China its blending ratio in gasoline is continuously increased with upgrading the gasoline quality standards. A series of studies on ionic liquid catalyzed isobutane alkylation were carried out around a new industrial process of alkylate production. The composition, structure and catalytic performance of chloroaluminate ionic liquids were studied, and a composite ionic liquid (CIL) with high catalytic activity and high selectivity was designed and synthesized. The deactivation mechanism of CIL during isobutane alkylation was studied and a feasible regeneration scheme was developed, including a Lewis acid activity monitoring method of chloroaluminate ionic liquids. A long period (2 months) operation test was carried out in a pilot plant, and then the initial process development of CIL catalyzed isobutane alkylation technology (CILA) was completed. A new type static mixing reactor and a hydrocyclone were developed. The first industrial plant of CILA was designed and constructed. The plant includes feed pretreatment, alkylation reaction, catalyst regeneration, product separation and clean-up systems. The industrial operation results were excellent. Butene conversion reached 100%, research octane number of alkylate maintained stably at above 95 and could reached up to above 98 at optimal operating conditions, end boiling point of alkylate was below 198 °C, and Cl content in alkylate was below 5 mg/L. CILA can produce clean alkylate with clean process, having a good application prospect and promotion value.

Keywords: ionic liquid, isobutane alkylation, technology development, industrial application, safety and environment

doi: [10.1360/N032017-00168](https://doi.org/10.1360/N032017-00168)