



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

B01J 23/40 (2006.01)*B01J 21/04* (2006.01)*B01J 27/053* (2006.01)*B01J 27/10* (2006.01)*B01J 27/16* (2006.01)*B01J 27/188* (2006.01)*C07C 2/60* (2006.01)*C07B 37/08* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21), (22) Заявка: **2006115715/04**, **06.05.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.05.2006(45) Опубликовано: **20.09.2007** Бюл. № 26(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **RU 2264256 C1**, **20.11.2005**. **US 5310868**
A, **10.0.5.1994**. **SU 1598855 A3**, **07.10.1990**. **RU**
96118230 A, **20.11.1998**. **US 6103947 A**,
15.08.2000.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева,
5, Институт катализа им. Г.К. Борескова,
патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

Смирнова Марина Юрьевна (RU),
Уржунцев Глеб Александрович (RU),
Кихтянин Олег Владимирович (RU),
Ечевский Геннадий Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии
наук (RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нефтехимии, а именно к каталитическому способу получения изооктановых фракций путем алкилирования изобутана бутиленовыми фракциями. Описано применение комплекса общей формулы: $Me_xO_y \cdot aAn^- \cdot b C_nCl_mH_{2n+2-m}$, где: Me - металл III-IV групп, $x=1-2$, $y=2-3$, An^- - анион кислородсодержащей кислоты, выбранной из ряда: серная, фосфорная, молибденовая, вольфрамовая или их смеси в любых комбинациях, $a=0,01-0,2$, $b=0,01-0,1$; $C_nCl_mH_{2n+2-m}$ - полихлорзамещенный

углеводород, где: $n=1-10$; $m=1-22$, диспергированный на пористом носителе и содержащий гидрирующий компонент, в качестве катализатора алкилирования изобутана бутиленовыми фракциями. Описан также способ алкилирования изобутана, который проводят при температуре не более $150^\circ C$, массовых нагрузках исходной смеси не более $3 \text{ г/г}_{\text{кат}} \cdot \text{час}$, давлении не более 40 атм, в присутствии не более 10 мол.% водорода. Технический результат - увеличение стабильности и селективности действия катализатора. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 23/40 (2006.01)**B01J 21/04** (2006.01)**B01J 27/053** (2006.01)**B01J 27/10** (2006.01)**B01J 27/16** (2006.01)**B01J 27/188** (2006.01)**C07C 2/60** (2006.01)**C07B 37/08** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006115715/04, 06.05.2006**(24) Effective date for property rights: **06.05.2006**(45) Date of publication: **20.09.2007 Bull. 26**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akad. Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Smirnova Marina Jur'evna (RU),
Urzhuntsev Gleb Aleksandrovich (RU),
Kikhtjanin Oleg Vladimirovich (RU),
Echevskij Gennadij Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza im. G.K. Boreskova
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) **CATALYST AND ISOBUTANE ALKYLATION PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: petrochemical processes and catalysts.

SUBSTANCE: invention concerns catalytic process for obtaining isooctane fractions via alkylation of isobutane with butylene fractions. Process involves catalytic complex having following composition: $Me_xO_y \cdot aAn \cdot bCnClmH_{2n+2-m}$, wherein Me represents group III-IV metal, $x=1-2$, $y=2-3$, and An^- anion of oxygen-containing acid selected from sulfuric, phosphoric, molybdenic, and tungstenic acid, or mixture thereof in any proportions; $a=0.01-0,2$, $b=0.01-0.1$; $bCnClmH_{2n+2-}$

m is polychlorine-substituted hydrocarbon with $n=1-10$ and $m=1-22$, dispersed on porous support and containing hydrogenation component. Alkylation process is carried out at temperature not exceeding $150^\circ C$, mass flow rate of starting mixture not higher than $3 \text{ g/g cat} \cdot \text{h}$, pressure not higher than 40 atm , and in presence of $10 \text{ mol } \%$ hydrogen.

EFFECT: increased catalyst stability and selectivity.

5 cl, 3 tbl, 20 ex

Изобретение относится к области нефтехимии, а именно к каталитическому способу получения изооктановых фракций путем алкилирования изобутана бутиленовыми фракциями.

Алкилирование изобутана олефиновыми фракциями нефтехимических производств является одним из важнейших процессов, обеспечивающих улучшение качества моторных топлив в части энергетических и экологических показателей.

В результате реакции алкилирования происходит совместное превращение изобутана и бутиленов с образованием бензиновых фракций, содержащих в основном изооктаны с высокими показателями октанового числа (ОЧ).

Процесс алкилирования изобутана обеспечивает увеличение производительности нефтеперерабатывающих производств по высокооктановым компонентам моторных топлив, отвечающих современным экологическим требованиям, с низким содержанием серы, отсутствием ароматических углеводородов.

Продукт алкилирования изобутана - алкилат обладает низким давлением паров и высокими октановыми характеристиками (ОЧ триметилпентанов имеют значения 100 и выше, ОЧ C₅-C₇ изоалканов, C₉₊-углеводородов и ДМГ в основном лежат в интервале от 70 до 93).

Процесс алкилирования изобутана является каталитическим. Традиционно, в качестве катализаторов используются высококонцентрированные серная и фтористоводородная кислоты, однако в связи с ужесточением экономических и экологических требований к промышленным процессам в настоящее время ведутся интенсивные разработки новых типов экологически безопасных катализаторов процесса алкилирования изобутана.

Перспективными катализаторами алкилирования являются твердые кислотные катализаторы, такие как цеолиты, галоиды металлов в комбинации с неорганическими солями, а также льюисовские или брэнстедовские кислоты, нанесенные на неорганические и органические носители, к которым также относятся сульфатированные оксиды металлов и перфторированные полимеры.

Алкилат, полученный с применением твердых кислот, по качеству не уступает алкилату, полученному в традиционных процессах. Однако проблема низкой стабильности твердокислотных катализаторов до сих пор не решена.

Исследования в области гетерогенных катализаторов алкилирования направлены на поиск систем, работающих в температурном интервале 20-120°C, не содержащих токсических компонентов, стабильность действия которых была бы сопоставима с традиционными жидкими катализаторами.

Активность катализаторов алкилирования характеризуется конверсией бутиленов в мас.%, весовым выходом алкилата на поданные в реакцию бутилены, $\Gamma_{C5+}/\Gamma_{\text{бутиленов}}$.

Селективность катализатора алкилирования характеризуется содержанием триметилпентановых углеводородов (ТМП) в алкилате, мас.%.

Стабильность катализатора характеризуется весовым количеством бутиленов, переработанных единицей массы катализатора за время пробега, $\Gamma_{\text{бутиленов}}/\Gamma_{\text{катализатора}}$.

Известен процесс алкилирования с использованием льюисовских кислот - галоидов металлов 3-В группы, нанесенных на оксид элемента 3-В или 4-А группы, модифицированных никелем (1-5 мас.%) или металлом подгруппы платины (0.1-1 мас.%), добавками щелочных (щелочноземельных) металлов в количестве 1-10 мас.% (US 3318820, В 01 J 27/06, 09.05.1967; US 5849977, В 01 J 23/02, 15.12.1998; US 6103947, С 07 С 2/60, 15.08.2000). Показано, что добавление в исходную реакционную смесь хлорированных углеводородов увеличивает стабильность и селективность катализатора. В патенте US 6103947 заявлено использование хлорида алюминия, нанесенного возгонкой на оксид алюминия, в реакции алкилирования изобутана бутиленами.

При нагрузке по бутиленам 0,16 г/г_{катализатора}·ч, температуре 30°C, мольном соотношении изобутан/бутилены, равном 25, содержании хлорпроизводного - вторичного бутилхлорида, равного 1000 ppmw, давлении 27 атм и времени проведения процесса 4-5 ч катализатор имеет следующие характеристики активности, селективности и стабильности:

Конверсия бутиленов, %	80-97
Выход алкилата, C_5^+ /гбутиленов	1,8-2,3
Селективность по ТМП, %	До 69
Стабильность, гбутиленов/гкатализатора	0,8

5 Недостатком указанного способа является малое время жизни катализатора, а также высокое содержание промотирующей добавки, вызывающее необходимость очистки продуктов от хлористого водорода и непревращенных хлорпарафинов.

Разработан способ низкотемпературной регенерации катализатора, включающий гидрирование углеродных отложений водородом при 130°C с последующей подачей изобутана, содержащего алкилхлорид.

10 Известно использование широкопористых цеолитов, модифицированных льюисовскими кислотами (BF_3 , SbF_5 , AlCl_3) (US 4384161, В 01 J 27/06, 17.05.83). Введение в состав цеолитов льюисовских кислот позволяет увеличить активность цеолитов и селективность по C_8 , снизить отношение изобутан/олефин до значений 3-20, а также увеличить скорость подачи бутиленов до значений 2,5-5 г/г_{кат}·ч. Для образца HZSM-4, модифицированного BF_3 , селективность по ТМП составила 90%. Межрегенерационный пробег по данным патента оценить сложно

Известен процесс, разработанный фирмой Haldor Topsoe, с использованием жидкой брэнстедовской суперкислоты и полярного носителя (US 5220095, В 01 J 31/02, 15.06.93; US 5245100, В 01 J 31/02, 14.09.93; US 5675053, С 07 С 2/62, 07.10.97). Наличие мобильной реакционной зоны, создаваемой периодическим изменением направления потока в реакционной зоне, позволяет обеспечить повышенную стабильность процесса алкилирования.

25 Недостатками указанных способов алкилирования в присутствии нанесенных брэнстедовских кислот является использование низкой температуры (от -40 до $+20^\circ\text{C}$), частичный унос кислотного компонента, вызывающий необходимость его отделения от алкилата и утилизация или регенерация кислоты.

К аналогичному классу катализаторов алкилирования относятся закрепленные на инертном носителе перфторированные полимеры, импрегнированные жидким кислотным компонентом (US 6593505, В 01 J 31/02, 03.07.2003; US 6531640, В 01 J 31/02, 26.09.2002).

Известны способы алкилирования (US 6583330, В 01 J 21/06, 24.06.2003), где в качестве катализаторов используются гетерополикислоты, нанесенные на носители с развитой поверхностью и большим объемом пор.

35 В качестве катализатора алкилирования известна система, включающая фосформолибденовую или фосфорвольфрамовую кислоты, нанесенные на оксид циркония, силикаты или алюмосиликаты, модифицированные металлом подгруппы платины. При температурах до 200°C , скоростях подачи бутиленов 0,02-2 г/г_{кат}·ч и отношениях изобутан/олефин от 3 до 50 в течение одного пробега было получено 15,7 г_{алкилата}/г_{кат} при конечной конверсии олефинов не менее 99,8%. После 95 ч проведения процесса алкилат содержал 80-90% фракции C_8 с концентрацией ТМП не менее 80%.

40 Недостатком катализаторов на основе нанесенных ГПК, помимо их высокой стоимости и сложности изготовления, является сложность регенерации. Структура ГПК разрушается при длительном высокотемпературном нагревании, показано, что наиболее активны катализаторы с неповрежденной структурой ГПК.

45 В качестве катализаторов алкилирования обычно используют широкопористые высокомодульные цеолиты бета, ZSM, MCM, USY (US 4384161, В 01 J 27/06, 17.05.83; US 6844479, В 01 D 53/02, 15.01.2004).

Известен способ алкилирования, использующий широкопористые цеолиты (фожазит, ZSM-3, 4, 18, 20, морденит, MCM-22, 36, 49, 56), обработанные соединениями редкоземельных элементов (La, Ce) и модифицированные переходными металлами (Cr, Mo, W, Cu, Zn, Ga, Sn, Pb) или металлами 8 группы, обладающими гидрирующей функцией (US 5705729, С 07 С 2/58, 06.01.1998). Процесс проводится при температуре 100°C , высоком отношении изобутан/олефин (выше 500), и дозировании в сырье алкилирования

водорода в количестве 0,2/1 по отношению к олефину, что позволило достигнуть стабильности работы более 30 ч при скорости подачи бутиленов 0,06 ч⁻¹, конверсии бутиленов около 100% и конечной селективности по C₈ около 65%. 1,8 г/г_{кат}.

Недостатками цеолитных катализаторов алкилирования помимо низкой стабильности являются более высокие температуры проведения процесса и необходимость использования более высоких отношений изобутан/олефин.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения твердого кислотного катализатора (US 5310868, В 01 J 23/00, 10.05.94), в котором сульфатированный оксид элемента 4-А группы модифицируется тремя добавками: элементом металлом или ионом металла 6 (8) групп (Mo или другим), металлом или ионом металла 5А (V, Nb, Ta), 6В (Ge, Sn, Pb), 6А (Cr, Mo, V), 1В (Cu, Ag, Au), 2В (Zn, Cd, Hg), 3А (Sc, Y), 3В (B, Al, Ga, In, Tl) или 4В (Ge, Sn, Pb) групп, третий металл выбирается из подгруппы лантана. В качестве носителя, помимо оксида элемента 4А группы, используются его смеси с оксидами 3А и В, а также 4А и В групп. Процесс проводится при скорости подачи бутиленов 0,074 г/г_{кат}·ч. Межрегенерационный пробег по данным патента оценить сложно. Отмечается, что состав алкилата после 4 ч работы катализатора на основе сульфатированного оксида циркония, модифицированного W, Mo, Se, соответствует селективности по C₈ 78% и RON более 99, что превышает аналогичный показатель, характерный для процесса с использованием серной кислоты.

Недостатком предлагаемого способа является многокомпонентный состав катализатора и связанная с этим сложность его приготовления, а также низкая скорость подачи бутиленов.

Изобретение решает задачу создания эффективного процесса алкилирования с использованием твердого кислотного катализатора, включающего в свой состав оксид металла III-IV групп и анион кислородсодержащей кислоты.

Для решения поставленной задачи предложено применять в качестве катализатора для процесса алкилирования изобутана бутиленами каталитический комплекс общей формулы: Me_xO_y·aAn⁻·b C_nCl_mH_{2n+2-m}, где: Me - металл III-IV групп, x=1-2, y=2-3, An⁻ - анион кислородсодержащей кислоты, выбранной из ряда: серная, фосфорная, молибденовая, вольфрамовая или их смеси в любых комбинациях, a=0,01-0,2, b=0,01-0,1; C_nCl_mH_{2n+2-m} - полихлорзамещенный углеводород, где: n=1-10; m=1-22, диспергированный на пористом носителе, и содержащий гидрирующий компонент (RU 2264256, В01J 23/40, 20.11.2005).

Пористый носитель представляет собой оксид элемента III-IV групп, предпочтительно Al; Zr, взятый в количестве 50-95 мас.% по отношению к каталитическому комплексу.

Катализатор в качестве гидрирующего компонента может содержать не более 3,0 мас.% металла VIII группы, предпочтительно палладия или платины, или любую их комбинацию.

Каталитический комплекс общей формулы: Me_xO_y·aAn⁻·b C_nX_mH_{2n+2-m} где: Me - металл III-IV групп, x=1-2, y=2-3, An⁻ - анион кислородсодержащей кислоты, выбранный из ряда: серная, фосфорная, молибденовая, вольфрамовая или их смесь в любых комбинациях, a=0.01-0.2, b=0.01-0,1, C_nCl_mH_{2n+2-m} - полихлорзамещенный углеводород, где: n=1-10; m=1-22, синтезируют (RU 2264256, В01J 23/40, 20.11.2005) из оксида или кислоты, основной или нейтральной соли металла III-IV групп и кислородсодержащей кислоты, выбранной из ряда: серная, фосфорная, молибденовая, вольфрамовая или их смеси в любых комбинациях, путем пропитки или адсорбции, или смешения, или их комбинации с пористым носителем совместно с гидрирующим компонентом или гидрирующий компонент вводят предварительно в носитель, осуществляют термообработку полученного таким образом носителя при температуре не более 800°C, с последующим восстановлением гидрирующего компонента и введением полихлорзамещенного углеводорода при температуре не более 200°C.

Термообработку носителя осуществляют в течение не более 15 ч.

Каталитический комплекс, синтезируемый при температуре не более 200°C в течение не более 5 ч, содержит не более 10 мас.% полихлорзамещенного углеводорода.

Кислую, основную или нейтральную соль металла III-IV групп и кислородсодержащей кислоты, выбранной из ряда серная, фосфорная, молибденовая, вольфрамовая или их смеси в любых комбинациях, вводят в пористый носитель в количестве 2-30 мас.% по отношению к каталитическому комплексу.

5 Используют пористый носитель, представляющий собой оксид элемента III-IV групп, предпочтительно Al; Zr, взятый в количестве 50-95 мас.% по отношению к каталитическому комплексу.

В катализатор вводят в качестве гидрирующего компонента не более 3,0 мас.% металла VIII группы, предпочтительно палладия или платины, или любую их комбинацию.

10 Задача решается также способом каталитического алкилирования изобутана, в котором в качестве катализатора используют описанный катализатор.

Каталитическое алкилирование изобутана проводят при температуре не более 150°C, массовых нагрузках исходной смеси не более 3 г/г_{кат}-час, давлении не более 40 атм, в присутствии не более 10 мол.% водорода.

15 В качестве углеводородного сырья для процесса алкилирования используют изобутан-бутиленовое сырье, содержащее не более 20 мас.% бутиленов.

Улучшенные по сравнению с прототипом показатели достигаются за счет:

- введения в состав катализатора гидрирующего компонента;
- проведения процесса в присутствии водорода;

20 - подбора и оптимизации носителя;

- оптимизации состава и распределения активного компонента по зерну носителя;

- оптимизации природы и распределения гидрирующего компонента по зерну носителя.

Улучшенные по сравнению с прототипом показатели процесса (повышенная активность, селективность и стабильность) достигаются за счет использования в качестве основного компонента оксида алюминия, а также модификации поверхности катализатора хлорсодержащими углеводородами.

30 Собственная кислотность оксида алюминия значительно ниже кислотности оксида циркония, что позволяет получать более высокие селективности по ТМП при использовании оксида алюминия, модифицируя его поверхность анионом серной кислоты в различных концентрациях, а также добавками различных ионов металлов. Таким образом, использование в качестве катализатора сульфатированного оксида алюминия позволяет

35 повысить селективность процесса алкилирования по сравнению с процессами самоалкилирования и крекинга, протекание которых происходит на катализаторах, обладающих избыточной кислотностью (сульфатированные оксиды IV группы). Сульфатированный оксид алюминия, модифицированный добавками различных ионов металлов, обладающий низкой собственной активностью в процессе алкилирования, в присутствии хлорсодержащих углеводородов позволяет проводить реакцию с

40 показателями, превосходящими по активности аналогичные образцы из сульфатированного оксида циркония. Повышение стабильности предлагаемого катализатора обеспечивается присутствием в составе катализатора гидрирующего компонента и проведением процесса в присутствии

45 водорода. При этом происходит гидрирование и удаление с поверхности катализатора алкилирования высоконасыщенных олигомеров, блокирующих активность катализатора. За счет изменения концентрации, дисперсности и распределения гидрирующего компонента по зерну катализатора удается минимизировать побочный процесс гидрирования

50 бутиленов реакционного сырья и обеспечить высокий выход продуктов алкилирования на поданные в реакцию бутилены. Увеличение стабильности и селективности действия катализатора является также следствием наличия каталитического комплекса на поверхности сульфатированного оксида, образующегося с участием хлорсодержащего углеводорода, вводимого перед подачей сырья. Предполагается, что активированная молекула хлорсодержащего углеводорода способствует интенсификации процессов гидридного переноса на стадии иницирования реакции и не сопровождается процессами хлорирования носителя.

Технический результат предлагаемого способа заключается в том, что при алкилировании изобутана бутиленами при температуре 40-100°C, скорости подачи бутиленов не менее 0,17 г/г_{кат}·ч, давлении 8-25 атм, в присутствии не более 10 об. % водорода и содержании на поверхности катализатора не более 10% галогенсодержащего промотора образуется алкилат с селективностью по ТМП до 90%.

Готовый катализатор помещают в статический реактор, продувают инертным газом, восстанавливают в атмосфере водорода при 1-16 атм, затем вводят промотор в количестве не более 10% от массы катализатора, заполняют статический реактор изобутановой фракцией с содержанием изобутана не менее 98 мас.% и подают сырье с соотношением изобутан/бутилены 5-20 и температуре 40-100°C.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

А. Нанесение палладия на оксид алюминия. Для нанесения 1,1 мас.% палладия на гамма-оксид алюминия (поверхность по адсорбции азота 205 м²/г, содержание щелочных металлов не более 0,05 мас.%, фракция 0,5-0,8 мм) используют раствор нитрата палладия, содержащий 14,4 мас.% палладия и 18,8 мас.% азотной кислоты. 30 г оксида алюминия помещают на фильтр Шотта с 250 мл дистиллированной воды, по каплям добавляют 2,743 г раствора нитрата палладия, разбавленного дистиллированной водой до 8 мл. Перемешивание осуществляют током воздуха, поступающим через боковой отвод колбы Бунзена. После завершения адсорбции палладия образец фильтруют, сушат при комнатной температуре в течение 12 ч и прокаливают при температуре 550°C в течение 2 ч в токе воздуха. В результате получают 29,9 г оксида алюминия, модифицированного палладием.

Б. Сульфатирование и термообработка оксида алюминия, модифицированного палладием. 29,9 г образца, полученного по пункту А, помещают в емкость с 130 мл дистиллированной воды, содержащей 8,2 г 91,2% серной кислоты. Затем упаривают и сушат при 140°C в течение 12 ч и прокаливают при 550°C в течение 2 ч.

Получают 35,2 г образца следующего состава, мас. %:

1.1% Pd
15,3% (SO₄)²⁻
83,6% Al₂O₃

Каталитическое испытание осуществляют в статическом реакторе с перемешиванием при температуре 50°C. В статический реактор загружают 2,1 г катализатора, продувают аргоном, восстанавливают при атмосферном давлении водородом в течение часа. Затем подачу водорода прекращают и для модификации поверхности катализатора микролитровым шприцем вводят 0,063 г тетрахлорида углерода, что составляет 3% от массы катализатора.

Статический реактор заполняют изобутановой фракцией в количестве 26,8 г с содержанием изобутана не менее 98%, после чего при температуре 50°C и давлении 10 атм начинают подавать сырье со скоростью 3,96 г/ч и содержанием бутиленов 8,74%.

Составы изобутановой и бутиленовой фракций приведены в таблице 1.

Компонент	Таблица 1	
	ИБФ, мас. %	ББФ, мас. %
Пропан	0,91	0,54
Изобутан	98,43	88,4
Бутен-1	0	2,6
н.-Бутан	0,66	0,65
транс-Бутен-2	0	3,67
цис-Бутен-2	0	2,47
н.-Пентан	0	1,67

Анализ продуктов реакции осуществляют хроматографически на капиллярной колонке DB1. По данным хроматографического анализа рассчитывают конверсию бутиленов, селективность образования изомеров C₈, выход в расчете на превращенные бутилены и

получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,8 г/г катализатора:

Конверсия бутиленов, %	97,7
Выход на превращенные бутилены, г/гбутиленов	1,7
Селективность по ТМП, %	72,0

5

Конверсию бутиленов рассчитывают по формуле:

$$X = 100\% - C(C_4^=)_{\text{прод}} \cdot C(\text{stand})_{\text{сырье}} / (C(C_4^=)_{\text{сырье}} \cdot C(\text{stand})_{\text{прод}}), \text{ где:}$$

X - конверсия бутиленов,

10

$C(C_4^=)_{\text{прод}}$ - концентрация бутиленов в продуктах,

$C(\text{stand})_{\text{сырье}}$ - концентрация стандарта в сырье,

$C(C_4^=)_{\text{сырье}}$ - концентрация бутиленов в сырье,

$C(\text{stand})_{\text{прод}}$ - концентрация стандарта в продуктах.

Выход на превращенные бутилены рассчитывают по формуле:

15

$$Y(C_{5+}) = 100 \cdot C(C_{5+}) \cdot C(\text{stand})_{\text{сырье}} / (C(C_4^=)_{\text{сырье}} \cdot X \cdot C(\text{stand})_{\text{прод}}), \text{ где:}$$

$Y(C_{5+})$ - выход на превращенные бутилены,

$C(C_{5+})$ - концентрация продуктов.

Селективность по триметилпентамам (ТМП) рассчитывают по формуле:

$$Sel(\text{ТМП}) = C(\text{ТМП})_{\text{прод}} / C(C_{5+}), \text{ где}$$

20

$C(\text{ТМП})_{\text{прод}}$ - концентрация ТМП в продуктах.

Пример 2.

А. Нанесение палладия на оксид алюминия. Для нанесения 0,9 мас.% палладия (в расчете на конечный катализатор) на гамма-оксид алюминия (поверхность по адсорбции азота 205 м²/г, содержание щелочных металлов не более 0,05 мас.%) используют раствор хлорида палладия, содержащий 0,648 г палладия/мл. К 49 г оксида алюминия, помещенного в емкость с 350 мл дистиллированной воды, при перемешивании по каплям добавляют 0,86 мл раствора хлорида палладия, разбавленного дистиллированной водой до 15 мл. После завершения адсорбции палладия образец фильтруют и сушат при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем отсеивают фракцию более 0,315 mesh, которую прокаливают при температуре 550°C в течение 2 ч в токе воздуха, в результате получают 46 г оксида алюминия, модифицированного палладием.

Б. Сульфатирование и термообработка оксида алюминия, модифицированного палладием. Осуществляют, как в п.Б примера 1, получают образец следующего состава, мас. %:

35

0,9% Pd

19,7% (SO₄)²⁻

79,4% Al₂O₃

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,0 г/г_{кат}:

40

Конверсия бутиленов, %	99,7
Выход на превращенные бутилены, г/гбутиленов	1,8
Селективность по ТМП, %	33,0

45

Пример 3.

А. Нанесение платины на оксид алюминия. Как в примере 2 за исключением того, что для нанесения 1 мас.% платины (в расчете на конечный катализатор) используют раствор гексахлорплатиновой кислоты с концентрацией 0,09 г платины/мл.

Б. Сульфатирование и термообработка оксида алюминия, модифицированного платиной. Осуществляют, как в примере 1. Получают образец следующего состава, мас. %:

50

1% Pt

19,2%(SO₄)²⁻

79,8% Al₂O₃

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,1 г/г_{кат}:

5	Конверсия бутиленов, %	99,9
	Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,7
	Селективность по ТМП, %	38,0

Пример 4.

10 А. Нанесение палладия на оксид алюминия. Как в примере 2 за исключением того, что для нанесения 2 мас.% палладия (в расчете на конечный катализатор) используют раствор хлорида палладия, полученный растворением 1,684 г хлорида палладия с концентрацией палладия 59,4% в 1,89 г соляной кислоты.

15 Б. Сульфатирование и термообработка оксида алюминия, модифицированного палладием. Осуществляют, как в примере 1. Получают образец следующего состава, мас. %:

2% Pd
20,6% (SO₄)²⁻
77,4% Al₂O₃

20 Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 0,9 г/г_{кат}:

Конверсия бутиленов, %	99,9
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,64
Селективность по ТМП, %	50,0

25 Пример 5.

А. Нанесение палладия на оксид алюминия осуществляют, как в примере 2, за исключением того, что для нанесения 2 мас.% палладия (в расчете на конечный катализатор) используют раствор нитрата палладия, содержащий 25,7% палладия и 13,2% азотной кислоты.

30 Б. Сульфатирование и термообработку оксида алюминия, модифицированного палладием, осуществляют, как в примере 1. Получают образец следующего состава, мас.:

2%Pd
21% (SO₄)²⁻
77% Al₂O₃

35 Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,2 г/г_{кат}:

40	Конверсия бутиленов, %	99,9
	Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	2,25
	Селективность по ТМП, %	26,0

Пример 6.

45 А. Нанесение палладия на оксид алюминия осуществляют, как в примере 3, за исключением того, что для нанесения 0,4 мас.% палладия (в расчете на конечный катализатор) используют раствор нитрата палладия, содержащий 14,4% палладия и 18,8% азотной кислоты.

Б. Сульфатирование и термообработку оксида алюминия, модифицированного палладием, осуществляют, как в примере 1. Получают образец следующего состава, мас. %:

50 0,4% Pd
20,3% (SO₄)²⁻
79,3% Al₂O₃

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по

бутиленам 0,9 г/г_{кат}:

Конверсия бутиленов, %	99,8
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,7
Селективность по ТМП, %	36,0

5 Пример 7.

А. Нанесение палладия на оксид алюминия осуществляют, как в примере 1.

Б. Сульфатирование и термообработка оксида алюминия, модифицированного палладием. Сульфатирование осуществляют, как в примере 1, после чего образец в течение 2 ч прокалывают при температуре 500°C. Получают образец следующего состава, мас. %:

1,1% Pd
18,9%(SO₄)²⁻
80% Al₂O₃

15 Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,5 г/г_{кат}:

Конверсия бутиленов, %	99,3
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,68
Селективность по ТМП, %	54,0

20 Пример 8.

А. Нанесение палладия на оксид алюминия осуществляют, как в примере 1.

Б. Сульфатирование и термообработка оксида алюминия, модифицированного палладием. Сульфатирование осуществляют, как в примере 1, после чего образец в течение 2 ч прокалывают при температуре 600°C. Получают образец следующего состава, мас. %:

1,1% Pd
13,4%(SO₄)²⁻
85,5% Al₂O₃

30 Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,5 г/г_{кат}:

Конверсия бутиленов, %	99,6
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,67
Селективность по ТМП, %	76,0

35 Пример 9.

А. Нанесение палладия на оксид алюминия осуществляют, как в примере 1.

Б. Сульфатирование и термообработка оксида алюминия, модифицированного палладием. Сульфатирование осуществляют, как в примере 1, после чего образец в течение 2 ч прокалывают при температуре 700°C. Получают образец следующего состава, мас. %:

1,1% Pd
10,5% (So₄)²⁻
88,4% Al₂O₃

45 Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,1 г/г_{кат}:

Конверсия бутиленов, %	97,2
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,6
Селективность по ТМП, %	82,0

50 Пример 10.

В статический реактор загружают 2,1 г катализатора, полученного по примеру 1.

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1, за исключением того, что сырье подают со скоростью 1,95 г/ч. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 2,5 г/г_{кат}:

5

Конверсия бутиленов, %	98,2
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,67
Селективность по ТМП, %	74,0

Пример 11.

В статический реактор загружают 2,1 г катализатора, полученного по примеру 1.

10

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1, за исключением того, что температура процесса 80°C. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,3 г/г_{кат}:

Конверсия бутиленов, %	98,2
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,64
Селективность по ТМП, %	65,0

15

Пример 12.

В статический реактор загружают 2,1 г катализатора, полученного по примеру 1.

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1, за исключением того, что в качестве сырья используют ББФ с более низким содержанием бутиленов.

20

Состав ББФ приведен в таблице 2.

Таблица 2	
Компонент	ББФ, мас. %
Пропан	0,66
Изобутан	91,68
Бутен-1	1,23
н.-Бутан	0,92
транс-Бутен-2	2,02
цис-Бутен-2	1,69
н.-Пентан	1,8

25

По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 2,3 г/г_{кат}:

30

Конверсия бутиленов, %	98,5
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,67
Селективность по ТМП, %	76,0

35

Пример 13.

В статический реактор загружают 2,1 г катализатора, полученного по примеру 1.

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1, за исключением того, что стадия восстановления катализатора отсутствует. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 0,6 г/г_{кат}:

40

Конверсия бутиленов, %	97,7
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,4
Селективность по ТМП, %	66,0

Пример 14.

45

Катализатор готовят по примеру 1, за исключением того, что отсутствует стадия нанесения палладия. Процесс алкилирования проводят, как в примере 1, за исключением того, что отсутствует стадия восстановления палладия, и на стадии активации не вводят тетраглюрид углерода. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 0,07 г/г_{кат}:

50

Конверсия бутиленов, %	71,0
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	0,45
Селективность по ТМП, %	90,0

Пример 15.

В статический реактор загружают 2,1 г катализатора, полученного по примеру 1. Процесс алкилирования проводят, как в примере 1, за исключением того, что вместо четыреххлористого углерода для получения каталитического комплекса используют тетрахлорэтилен. По данным хроматографического анализа продуктов получают

5 следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 0,8 г/г_{кат}:

Конверсия бутиленов, %	98,9
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,5
Селективность по ТМП, %	81,0

Пример 16.

10 В статический реактор загружают 2,1 г катализатора, полученного по примеру 1. Процесс алкилирования проводят, как в примере 1, за исключением того, что вместо четыреххлористого углерода для получения каталитического комплекса используют трихлорметан. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие

15 средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 0,5 г/г_{кат}:

Конверсия бутиленов, %	96,1
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,2
Селективность по ТМП, %	68,0

Пример 17.

20 В 200 г раствора аммиачного комплекса гидроксокарбоната циркония с содержанием ZrO₂ 0,093 г/г раствора при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 2,72 г раствора 93 мас.% H₂SO₄ и 4,26 г раствора хлорида палладия с содержанием палладия 0,050 г/г раствора. Полученный раствор подогревают до 90°C и выдерживают при этой

25 температуре при перемешивании в течение 0,5 ч. Полученный золь сушат в течение 2-х ч при 180°C, прокаливают в токе воздуха при 620°C. Получают образец следующего состава, мас. %:

1% Pd
12% (SO₄)²⁻
87% ZrO₂

30 Процесс алкилирования проводят, как в примере 1.

По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 0,98 г/г_{катализатора}:

Конверсия бутиленов, %	99,7
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,8
Селективность по ТМП, %	80,0

35

Пример 18.

40 В 200 г раствора аммиачного комплекса гидроксокарбоната циркония с содержанием ZrO₂ 0,093 г/г раствора при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 3,16 г (NH₄)₂SO₄, 1,86 г раствора хлорида палладия с содержанием палладия 0,050 г/г раствора и 20,52 г изопропилата алюминия. Полученный раствор подогревают до 90°C и выдерживают при этой температуре при перемешивании в течение 0,5 ч. Полученный золь сушат в течение 2-х ч при 180°C, прокаливают в токе воздуха при 720°C. Получают образец

следующего состава, мас. %:

45 1% Pd
12% (SO₄)²⁻
30% Al₂O₃
57% ZrO₂

50 Процесс алкилирования проводят, как в примере 1. По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 1,2 г/г_{катализатора}:

Конверсия бутиленов, %	99,9
Выход на превращенные бутилены, г/г _{бутиленов}	1,7
Селективность по ТМП, %	70,0

Пример 19.

Приготовление катализатора проводят, как в примере 16, за исключением того, что вместо серной кислоты используют 2,72 г оксида вольфрама. Катализатор прокаливают в токе воздуха при 800°C. Получают образец следующего состава, мас. %:

- 1% Pd
- 12% WO₃
- 87% ZrO₂

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1.

По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 0,8 г/г катализатора:

Конверсия бутиленов, %	91,0
Выход на превращенные бутилены, г/г бутиленов	1,1
Селективность по ТМП, %	68,0

Пример 20.

Приготовление катализатора проводят, как в примере 16, за исключением того, что вместо серной кислоты используют 2,72 г оксида молибдена. Катализатор прокаливают в токе воздуха при 800°C. Получают образец следующего состава, мас. %:

- 1% Pd
- 12% MoO₃
- 87% ZrO₂

Процесс алкилирования проводят, как в примере 1.

По данным хроматографического анализа продуктов получают следующие средние показатели при суммарной нагрузке по бутиленам 0,8 г/г катализатора:

Конверсия бутиленов, %	88,0
Выход на превращенные бутилены, г/г бутиленов	0,9
Селективность по ТМП, %	61,0

В таблице 3 приведены составы каталитических комплексов для каждого примера

№ примера	Состав каталитического комплекса			Каталитический комплекс, мас. %	Металл VIII группы, мас. %	Носитель, мас. %
	Me _x O _y	An ⁻	C _n X _m H _{2n+2-m}			
1	Al ₂ O ₃	0,15.SO ₄	0,03.CCl ₄	18,3	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -81
2	Al ₂ O ₃	0,2.SO ₄	0,03.CCl ₄	22,7	Pd-0,9	Al ₂ O ₃ -76
3	Al ₂ O ₃	0,19.SO ₄	0,03.CCl ₄	22,2	Pt-1,0	Al ₂ O ₃ -74
4	Al ₂ O ₃	0,21.SO ₄	0,03.CCl ₄	23,6	Pd-2,0	Al ₂ O ₃ -74
5	Al ₂ O ₃	0,21.SO ₄	0,03.CCl ₄	24,0	Pd-2,0	Al ₂ O ₃ -74
6	Al ₂ O ₃	0,2.SO ₄	0,03.CCl ₄	23,3	Pd-0,4	Al ₂ O ₃ -76
7	Al ₂ O ₃	0,19.SO ₄	0,03.CCl ₄	21,9	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -77
8	Al ₂ O ₃	0,13.SO ₄	0,03.CCl ₄	16,4	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -83
9	Al ₂ O ₃	0,11.SO ₄	0,03.CCl ₄	13,5	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -85
10	Al ₂ O ₃	0,15.SO ₄	0,03.CCl ₄	18,3	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -81
11	Al ₂ O ₃	0,15.SO ₄	0,03.CCl ₄	18,3	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -81
12	Al ₂ O ₃	0,15.SO ₄	0,03.CCl ₄	18,3	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -81
13	Al ₂ O ₃	0,15.SO ₄	0,03.CCl ₄	18,3	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -81
14	Al ₂ O ₃	0,16.SO ₄	-	16,0	-	Al ₂ O ₃ -84
15	Al ₂ O ₃	0,15.SO ₄	0,03.C ₂ Cl ₄	18,3	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -81
16	Al ₂ O ₃	0,15.SO ₄	0,03.CHCl ₃	18,3	Pd-1,1	Al ₂ O ₃ -81
17	ZrO ₂	0,12.SO ₄	0,03.CCl ₄	15,0	Pd-1,0	ZrO ₂ -84
18	ZrO ₂	0,12.SO ₄	0,03.CCl ₄	15,0	Pd-1,0	Al ₂ O ₃ -30
19	ZrO ₂	0,12.WO ₄	0,03.CCl ₄	15,0	Pd-1,0	ZrO ₂ -84
20	ZrO ₂	0,12.MoO ₃	0,03.CCl ₄	15,0	Pd-1,0	ZrO ₂ -84

Формула изобретения

1. Применение каталитического комплекса общей формулы $Me_xO_y \cdot aAn^- \cdot b C_nCl_mH_{2n+2-m}$, где Me - металл III-IV групп, $x=1-2$, $y=2-3$, An^- - анион кислородсодержащей кислоты, выбранной из ряда серная, фосфорная, молибденовая, вольфрамовая или их смеси в любых комбинациях, $a=0,01-0,2$; $b=0,01-0,1$; $C_nCl_mH_{2n+2-m}$ - полихлорзамещенный углеводород, где: $n=1-10$; $m=1-22$, диспергированного на пористом носителе и содержащего гидрирующий компонент, в качестве катализатора для процесса алкилирования изобутана бутиленами.

2. Применение по п.1, отличающееся тем, что пористый носитель представляет собой оксид элемента III-IV групп, предпочтительно Al; Zr, взятый в количестве 50-95 мас.% по отношению к каталитическому комплексу.

3. Применение по п.1, отличающееся тем, что катализатор в качестве гидрирующего компонента может содержать не более 3,0 мас.% металла VIII группы, предпочтительно палладия или платины, или любую их комбинацию.

4. Способ каталитического алкилирования изобутана бутиленами, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре не более 150°C при массовых нагрузках исходной смеси не более $3 \text{ г/г}_{\text{кат}} \times \text{ч}$, давлении не более 40 атм в присутствии не более 10 мол. % водорода, в качестве катализатора используют катализатор по любому из пп.1-3.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве углеводородного сырья для процесса алкилирования используют изобутан-бутиленовое сырье, содержащее не более 20 мас.% бутиленов.