



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **106417** (13) **C2**  
(51) МПК (2014.01)**C07C 1/24** (2006.01)**B01J 29/06** (2006.01)**B01J 29/40** (2006.01)**B01J 29/85** (2006.01)**C07C 11/00****C07C 11/08** (2006.01)**C07C 11/09** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2012 11515</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Адам Сінді (BE),</b> <b>Міну Дельфін (BE),</b> <b>Нестеренко Ніколай (BE),</b> <b>ван Донк Сандер (BE),</b> <b>Дат Жан-П'єр (BE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>15.03.2011</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ТОТАЛ РЕСЬОРЧ ЕНД ТЕКНОЛОДЖІ</b> <b>ФЕЛЮІ,</b> Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe, Belgium (BE)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>26.08.2014</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>10156537.2, 10159463.8, 10161125.9</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2008/016428 A2, 07.02.2008 WO 97/03932 A1, 06.02.1997 DE 890953 C, 29.10.1953 Macho V. et al. Dehydration of C4 alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerisation of the formed c4 alkenes // Applied Catalysis A. - 2001. - Vol. 214, no. 2. - P. 251-257 Warkentin J. Isobutane from acid-catalyzed dehydration of butanols // Canadian Journal of Chemistry. - 1970. - Vol. 48. - P.3545-3548 EP 2090561 A1, 19.08.2009 Gyznevskii V.M. et al. Oxidation of isobutyl alcohol on Fe-Te-Mo-O catalyst // Kataliz i neftekhimiya. - 2003. - Vol. 12. - P. 74-77
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>15.03.2010, 09.04.2010, 27.04.2010</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP, EP, EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>12.11.2012, Бюл.№ 21</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.08.2014, Бюл.№ 16</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2011/053902, 15.03.2011</b>	

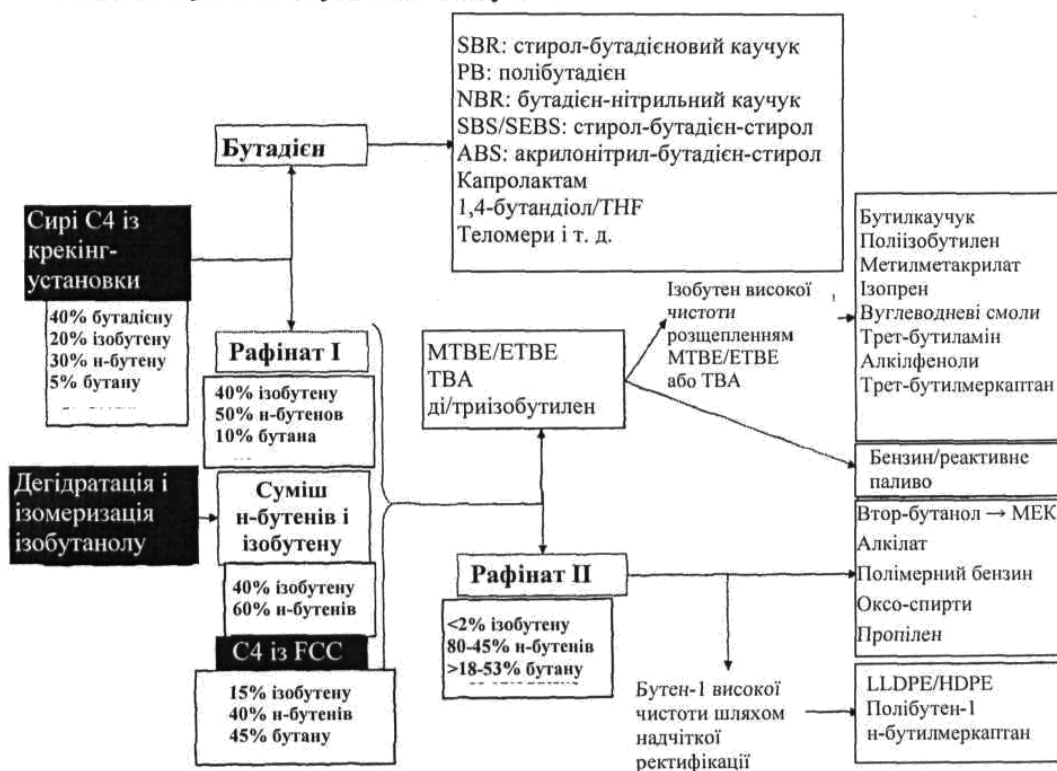
**(54) ОДНОЧАСНА ДЕГІДРАТАЦІЯ І СКЕЛЕТНА ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ІЗОБУТАНОЛУ НА КИСЛОТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ****(57) Реферат:**

Даний винахід (у першому варіанті здійснення) належить до способу одночасної дегідратації і скелетної ізомеризації ізобутанолу для одержання практично відповідних олефінів, що мають таке ж число атомів вуглецю і по суті включають суміш н-бутенів і ізобутену, причому зазначений спосіб включає етапи, на яких: а) вводять у реактор потік (А), що містить ізобутанол, необов'язково воду, необов'язково інертний компонент, б) приводять у контакт зазначений потік

UA 106417 C2

з каталізатором у зазначеному реакторі при умовах, ефективних для дегідратації і скелетної ізомеризації щонайменше частини ізобутанолу, для одержання суміші н-бутенів і ізобутену, с) виводять із зазначеного реактора потік (В), видаляють воду, інертний компонент, якщо присутній, і ізобутанол, що не прореагував, якщо присутній, з одержанням суміші н-бутенів і ізобутену, де, WHSV ізобутанолу становить щонайменше 1 година<sup>-1</sup>, або температура становить від 200 °С до 600 °С, і каталізатор здатний робити одночасну дегідратацію і ізомеризацію бутену. Каталізатор являє собою кристалічний силікат групи FER, MWV, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10, або деалюмінований кристалічний силікат групи FER, MWV, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10, або модифікований фосфором кристалічний силікат групи FER, MWV, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10, або кремнеалюмофосфатне молекулярне сито групи AEL, або силікатований, цирконовий, або титановий, або фторований оксид алюмінію. Переважно, потік (В) розділяють на фракції на етапі d) для одержання потоку н-бутенів (N) і видалення істотної частини ізобутену, необов'язково рециркульованого з потоком (А) у реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b).

### Основні галузі застосування сполук C4



Фіг.

## ГАЛУЗЬ ВІНАХОДУ

Даний винахід відноситься до одночасної дегідратації і скелетної ізомеризації ізобутанолу для одержання відповідного олефіну, що має практично ту ж кількість атомів вуглецю, але скелетну структуру, що відрізняється. Обмежена пропозиція і зростаюча вартість сирої нафти примусили шукати альтернативні способи одержання вуглеводневих продуктів, таких як ізобутен і н-бутени. Ізобутанол може бути одержаний ферментацією вуглеводів або конденсацією легких спиртів, одержаних ферментацією вуглеводів. Біомаса, що складається з органічної речовини, одержаної від живих організмів, є провідним поновлюваним джерелом енергії у світі.

## ПЕРЕДУМОВИ ВІНАХОДУ

Історично склалося так, що ізобутанолу (2-метил-1-пропанол) знайдені обмежені галузі застосування, і його застосування подібне до такого 1-бутанолу. Його застосовували як розчинник, розріджувач, змочувальний засіб, добавку, що очищує, і як добавку для фарб і полімерів. Останнім часом виник інтерес до ізобутанолу як палива або компонента палива, оскільки він демонструє високе октанове число ( $R + M/2$  октанової суміші становить 102-103) і низький тиск пари (RVP становить 3,8-5,2 фунтів на квадратний дюйм).

Ізобутанол часто розглядають як побічний продукт промислового одержання 1-бутанолу (Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2002). Його одержують із пропілену шляхом гідроформілювання в оксопроцесі (каталізатор на основі Rh) або шляхом карбонілювання в процесі Релле (каталізатор на основі Co). Гідроформілювання або карбонілювання утворює н-бутаналь і ізобутаналь у співвідношеннях, що змінюються від 92/8 до 75/25. Для одержання ізобутанолу ізобутаналь гідрогенізують у присутності металевих каталізаторів. Також ізобутанол можуть одержувати із синтез-газу (суміш CO, H<sub>2</sub> і CO<sub>2</sub>) за допомогою процесу, аналогічного процесу Фішера-Тропша, що приводить у результаті до суміші вищих спиртів, незважаючи на те, що часто відбувається переважне утворення ізобутанолу (Applied Catalysis A, general, 186, p. 407, 1999, і Chemiker Zeitung, 106, p. 249, 1982). Ще один напрямок одержання ізобутанолу являє собою конденсацію Гербе метанолу з етанолом і/або пропанолом під дією лужного каталізатора (J. of Molecular Catalysis A: Chemical 200, 137, 2003, і Applied Biochemistry and Biotechnology, 113-116, p. 913, 2004).

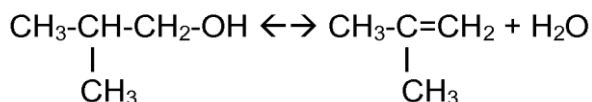
Нещодавно були розроблені нові біохімічні напрямки вибіркового одержання ізобутанолу з вуглеводів. Новий підхід дозволяє застосовувати високоактивний шлях біосинтезу амінокислот мікроорганізмів і перенаправляє його 2-кетокислотні проміжні продукти на синтез спиртів. 2-Кетокислоти є проміжними продуктами шляхів біосинтезу амінокислот. Ці метаболіти можуть бути перетворені на альдегіди декарбоксилазами 2-кетокислот (KDC) і потім у спирти алкогольдегідрогеназами (ADH). Два сторонні етапи потрібні для одержання спиртів шляхом відведення проміжних продуктів зі шляхів біосинтезу амінокислот для одержання спирту. (Nature, 451, p. 86, 2008, і публікація патенту США 2008/0261230). Рекомбінантні мікроорганізми потрібні для збільшення потоку вуглецю до синтезу 2-кетокислот. 2-Кетоізовалерат є проміжним продуктом у біосинтезі валіну. Гліколіз вуглеводів приводить у результаті до пірувату, який ацетолактатсинтаза перетворює на ацетолактат. 2,4-Дигідроксіізовалерат утворюється з ацетолактату, каталізованого ізомероредуктазою. Дегідратаза перетворює 2,4-дигідроксіізовалерат на 2-кетоізовалерат. На наступному етапі декарбоксилаза кетокислот утворює ізомасляний альдегід з 2-кетоізовалерату. Останній етап являє собою гідрогенізацію ізомасляного альдегіду дегідрогеназою в ізобутанол.

З описаних вище напрямків до ізобутанолу конденсація Гербе, гідрогенізація синтез-газу і 2-кетокислотний шлях з вуглеводів є напрямками, у яких біомасу можуть використовувати як вихідну сировину. Газифікація біомаси приводить до одержання синтез-газу, який може бути перетворений на метанол або безпосередньо на ізобутанол. Етанол вже одержують в дуже великих масштабах ферментацією вуглеводів або шляхом прямої ферментації синтез-газу в етанол. Таким чином, метанол і етанол, одержані з біомаси, також можуть бути конденсовані в ізобутанол. Прямим 2-кетокислотним шляхом можна одержувати ізобутанол з вуглеводів, які виділяють із біомаси. Прості вуглеводи можуть бути одержані з рослин, таких як цукрова тростина, цукровий буряк. Більш складні вуглеводи можуть бути одержані з рослин, таких як кукурудза, пшениця і інших зернових рослин. Ще більш складні вуглеводи можуть бути виділені практично з будь-якої біомаси за допомогою вивільнення целюлози і геміцелюлози з лігноцелюлози.

У середині дев'яностих років багато нафтових компаній намагалися виробляти більше ізобутену для одержання МТБЕ. Тому було розроблено багато каталізаторів скелетної ізомеризації для перетворення н-бутенів на ізобутен (Adv. Catal. 44, p. 505, 1999; Oil & Gas Science and Technology, 54 (1) p. 23, 1999, і Applied Catalysis A: General 212, 97, 2001). Серед

перспективних каталізаторів є цеоліти з 10-членним кільцем і модифіковані оксиди алюмінію. Не була згадана зворотна скелетна ізомеризація ізобутену в н-бутени.

Реакції дегідратації спиртів для одержання алкенів відомі вже давно (J. Catal. 7, p. 163, 1967, і J. Am. Chem. Soc. 83, p. 2847, 1961). Багато доступних твердих кислотних каталізаторів можна застосовувати для дегідратації спирту (Stud. Surf. Sci. Catal. 51, p. 260, 1989). Однак, γ-оксиди алюмінію є найбільш часто застосовуваними, особливо для довголанцюгових спиртів (з більш ніж трьома атомами вуглецю). Це відбувається у зв'язку з тим, що каталізатори з більш сильною кислотністю, такі як алюмосилікатні, молекулярні сита, цеоліти або смоли-каталізатори можуть сприяти зміщенню подвійних зв'язків, скелетній ізомеризації і іншим реакціям взаємного перетворення олефінів. Первинним продуктом дегідратації ізобутанолу під дією кислотного каталізатора є ізобутен:



Очікується, що дегідратація спиртів із чотирма або більше атомами вуглецю за допомогою твердих кислотних каталізаторів супроводжується реакцією зміщення подвійного зв'язку алкенового продукту. От чому дві реакції відбуваються легко і зі швидкостями, які можна порівняти (Carboniogenic Activity of Zeolites, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1977) p. 169). Первинний продукт ізобутен дуже реакційноздатний у присутності кислотного каталізатора через наявність подвійного зв'язку, пов'язаного із третинним вуглецем. Це уможливорює легке приєднання протона, оскільки третинна структура одержаного в результаті карбокатиона є найбільш сприятливою з можливих структур карбокатиона (третинні > вторинні > первинні карбокатиони). Одержаний у результаті трет-бутил-катион легко зазнає оліго/полімеризації або іншого електрофільного заміщення на ароматичних або аліфатичних сполуках або електрофільних реакцій приєднання. Не бажаючи прив'язуватися до якої-небудь теорії, перебудова трет-бутил-катиона не є прямою реакцією, оскільки залучає проміжне утворення вторинного або первинного бутил-катиона і, отже, ймовірність побічних реакцій (заміщення або приєднань) є дуже високою, і це буде скорочувати вибірковість відносно цільового продукту.

Дегідратація бутанолів була описана на каталізаторах алюмінійоксидного типу (Applied Catalysis A, General, 214, p. 251, 2001). Як зміщення обох подвійних зв'язків, так і скелетна ізомеризація були одержані при дуже низькій об'ємній швидкості (або дуже тривалому часі реакції), що відповідає GHSV (годинна об'ємна швидкість газу = відношення швидкості подачі (г/година) до ваги каталізатора (мл)) менше 1 г·мл<sup>-1</sup>·година<sup>-1</sup>. Міжнародна заявка на патент W02005/110951 описує спосіб одержання пропілену шляхом реакції обміну н-бутенів, які були одержані шляхом скелетної ізомеризації ізобутену, який одержують із трет-бутанолу шляхом дегідратації. Усі етапи в цій заявці здійснюють окремо.

Тепер було виявлено, що дегідратацію і скелетну ізомеризацію ізобутилової частини в ізобутанолі можна здійснювати одночасно.

Як приклад, було виявлено, що для одночасної дегідратації і скелетної ізомеризації ізобутанолу кристалічні силікати групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT або TON з Si/Al вище 10,

або деалюмінований кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT або TON з Si/Al вище 10,

або модифікований фосфором кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT або TON з Si/Al вище 10,

або молекулярні сита кремнеалюмофосфатного типу групи AEL,

або силікатовані, цирконовані або титановані оксиди алюмінію або фторований оксид алюмінію

мають багато переваг. Зазначену дегідратацію можна проводити з WHSV (середньогодинна швидкість подачі сировини = відношення швидкості потоку подачі (г/година) до ваги каталізатора) щонайменше 1 година<sup>-1</sup>, при температурі від 200 до 600 °C і із застосуванням композиції ізобутанол-розріджувач із від 30 до 100% ізобутанолу при загальному робочому тиску від 0,05 до 1,0 МПа.

Як приклад, при дегідратації/ізомеризації ізобутанолу на фер'єриті з відношенням Si/Al від 10 до 90 і з WHSV щонайменше 2 година<sup>-1</sup> для одержання н-бутенів поряд з ізобутенами, перетворення ізобутанолу становить щонайменше 98% і часто 99%, переважно вихід бутенів (ізо і н-бутенів) становить щонайменше 90%, вибірковість до н-бутенів становить від 5% і до термодинамічної рівноваги за даних умов реакції.

Перетворення ізобутанолу являє собою відношення (ізобутанол, введений у реактор - ізобутанол, що виходить із реактора) / (ізобутанол, введений у реактор).

Вихід н-бутенів являє собою відношення по вуглецю (н-бутени, що виходять із реактора) / (ізобутанол, введений у реактор).

5 Селективність до н-бутенів являє собою відношення по вуглецю (н-бутени, що виходять із реактора) / (ізобутанол, перетворений у реакторі).

Одночасна дегідратація/ізомеризація ізобутанолу приводить у результаті до суміші н-бутенів (бут-1-ен і бут-2-ен) і ізобутену. Відповідно до даного винаходу при підтримці високого виходу загальної кількості бутенів часто одержують композицію, близьку до термодинамічної рівноваги.

10 Термодинамічна рівновага для н-бутенів варіює від 50 до 65% і для ізобутену від 35 до 50% залежно від робочих умов. Важливою перевагою даного винаходу є те, що дана композиція подібна до композиції фракції C4 рафінату I, одержаної з парової крекінг-установки для сирої нафти. Рафінат I одержують видаленням бутадієну із сирої фракції C4, одержаної на паровій крекінг-установці для сирої нафти. Типові композиції являють собою: 35-45% ізобутену, 3-15%

15 бутанів і 52-40% н-бутенів, що залишилися. Стає очевидним, що продукт, одержаний при одночасній дегідратації/ізомеризації, може легко замінити застосування рафінату I на існуючих нафтохімічних заводах. Результатом є те, що капіталовкладення можуть бути мінімізовані і, що похідні такої суміші ізобутену/н-бутенів можна таким чином одержувати з поновлюваних джерел замість викопних джерел, просто замінивши викопний рафінат I на продукт даного винаходу.

20 ЕР 2090561 A1 описує дегідратацію спирту на кристалічних силікатах для одержання відповідного олефіну. Згадуються етанол, пропанол, бутанол і фенілетанол. У прикладах застосовують тільки етанол. Нічого не згадується про ізобутанол і його ізомеризацію.

#### КОРОТКИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

25 Даний винахід (у першому варіанті здійснення) відноситься до способу одночасної дегідратації і скелетної ізомеризації ізобутанолу для одержання практично відповідних олефінів, що мають таке ж число атомів вуглецю і по суті включають суміш н-бутенів і ізобутену, причому зазначений спосіб включає етапи, на яких:

а) вводять у реактор потік (A), що містить ізобутанол, необов'язково воду, необов'язково інертний компонент,

30 б) приводять у контакт зазначений потік з каталізатором у зазначеному реакторі при умовах, ефективних для дегідратації і скелетної ізомеризації щонайменше частини ізобутанолу, для одержання суміші н-бутенів і ізобутену,

с) виводять із зазначеного реактора потік (B), видаляють воду, інертний компонент, якщо присутній, і ізобутанол, що не прореагував, якщо присутній, з одержанням суміші н-бутенів і ізобутену,

де

WHSV ізобутанолу становить щонайменше 1 година<sup>-1</sup>, і каталізатор здатний робити одночасну дегідратацію і ізомеризацію бутену.

40 Даний винахід (у другому варіанті здійснення) відноситься до способу одночасної дегідратації і скелетної ізомеризації ізобутанолу для одержання практично відповідних олефінів, що мають таке ж число атомів вуглецю і по суті включають суміш н-бутенів і ізобутену, причому зазначений спосіб включає етапи, на яких:

а) вводять у реактор потік (A), що містить ізобутанол, необов'язково воду, необов'язково інертний компонент,

45 б) приводять у контакт зазначений потік з каталізатором у зазначеному реакторі при умовах, ефективних для дегідратації і скелетної ізомеризації щонайменше частини ізобутанолу, для одержання суміші н-бутенів і ізобутену,

с) виводять із зазначеного реактора потік (B), видаляють воду, інертний компонент, якщо присутній, і ізобутанол, що не прореагував, якщо присутній, з одержанням суміші н-бутенів і ізобутену,

де

температура варіює від 200 °C до 600 °C, і каталізатор здатний забезпечувати одночасну дегідратацію і скелетну ізомеризацію бутену.

55 В обох варіантах здійснення каталізатор являє собою кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10,

або деалюмінований кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10,

або модифікований фосфором кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10,

60 або кремнеалюмофосфатне молекулярне сито групи AEL,

або силікатований, цирконований або титанований, або фторований оксид алюмінію.

В обох варіантах здійснення кращий каталізатор являє собою кристалічний силікат групи FER або MFI з Si/Al вище 10,

або деалюмінований кристалічний силікат групи FER або MFI з Si/Al вище 10,

5 або модифікований фосфором кристалічний силікат групи FER або MFI з Si/Al вище 10.

В окремому варіанті здійснення кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON пропарюють для видалення алюмінію з каркаса кристалічного силікату. Обробку парою проводять при підвищеній температурі, краще в діапазоні від 425 до 870 °C, ще краще в діапазоні від 540 до 815 °C і при атмосферному тиску і парціальному тиску води від 13 до 200 кПа. Краще, обробку парою проводять в атмосфері, що містить від 5 до 100% пари. Краще, атмосфера пари містить 5-100 об'єм. % пари з 0-95 об'єм. % інертного газу, краще азоту. Ще краща атмосфера містить 72 об'єм. % пари і 28 об'єм. % азоту, тобто 72 кПа пари при тиску одна атмосфера. Краще, обробку парою здійснюють протягом періоду від 0,1 до 200 годин, ще краще від 0,5 годин до 100 годин. Як зазначено вище, обробка парою сприяє 15 зниженню кількості тетраедричного алюмінію в каркасі кристалічного силікату, а також підвищує стійкість каталізатора для регенерації.

У більш конкретному варіанті здійснення кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON деалюмінують нагріванням у парі для видалення алюмінію з каркаса кристалічного силікату і витягненням алюмінію з каталізатора за допомогою приведення 20 в контакт каталізатора з кислотою або комплексоутворюючим реагентом для алюмінію для видалення з пор каркаса оксиду алюмінію, що осів у ньому під час етапу пропарювання, тим самим для підвищення кремній/алюмінієвого атомного відношення каталізатора. Каталізатор з високим кремній/алюмінієвим атомним відношенням для застосування в каталітичному процесі даного винаходу виготовляють видаленням алюмінію з комерційно доступного кристалічного силікату. Відповідно, після етапу пропарювання кристалічний силікат піддають етапу витягнення, де аморфний оксид алюмінію видаляють із пор і щонайменше частково відновлюють об'єм мікропор. На етапі вилугування фізичне видалення аморфного оксиду алюмінію з пор за допомогою утворення водорозчинної комплексної сполуки алюмінію дає на виході загальний ефект деалюмінювання кристалічного силікату. Таким чином, даний спосіб 30 спрямований на досягнення практично рівномірного деалюмінювання по всій поверхні пор каталізатора за допомогою видалення алюмінію з каркаса кристалічного силікату і потім видалення з пор оксиду алюмінію, що утворився там. Це знижує кислотність каталізатора. В ідеальному варіанті зниження кислотності відбувається практично рівномірно у всіх порах, визначених у каркасі кристалічного силікату. Після обробки парою проводять процес витягнення для того, щоб деалюмінувати каталізатор за допомогою вилугування. Краще, алюміній витягають із кристалічного силікату комплексоутворюючим реагентом, який має схильність до утворення розчинної комплексної сполуки з оксидом алюмінію. Краще, комплексоутворюючий реагент перебуває в його водному розчині. Комплексоутворюючий реагент може включати органічну або неорганічну кислоту, таку як лимонна кислота, мурашина кислота, щавлева кислота, винна кислота, малінова кислота, бурштинова кислота, глутарова кислота, адіпінова кислота, малеїнова кислота, фталева кислота, ізофталева кислота, фумарова кислота, нітрилтриоцтова кислота, гідроксietiлендіамінтриоцтова кислота, етилендіамінтетраоцтова кислота, трихлороцтова кислота, трифтороцтова кислота, або сіль такої кислоти (наприклад, натрієва сіль), або суміш двох або більше таких кислот або солей. Кислотний реагент може включати неорганічну кислоту, таку як азотна кислота, галоїдні кислоти, сірчана кислота, фосфорна кислота, або солі таких кислот, або суміш таких кислот. Комплексоутворюючий реагент також може включати суміш таких органічних і неорганічних кислот або їх відповідних солей. Краще, комплексоутворюючий реагент для алюмінію утворює водорозчинну комплексну сполуку з алюмінієм і, зокрема, видаляє оксид алюмінію, який утворюється під час етапу 50 обробки парою із кристалічного силікату. Особливо кращий комплексоутворюючий реагент може включати амін, краще етилендіамінтетраоцтову кислоту (ЕДТА) або її сіль, зокрема, її натрієву сіль.

Після етапу вилугування алюмінію кристалічний силікат надалі може бути промитий, наприклад, дистильованою водою, і потім висушений, краще при підвищеній температурі, 55 наприклад, близько 110 °C.

Додатково, якщо під час одержання каталізаторів даного винаходу застосовували лужні або лужноземельні метали, то молекулярне сито може бути піддане етапу іонообміну. Традиційно, іонообмін проводять у водних розчинах з використанням солей амонію або неорганічних кислот.

Після етапу деалюмінювання каталізатор слідом за цим прожарюють, наприклад, при 60 температурі від 400 до 800 °C при атмосферному тиску протягом періоду 1-10 годин.

Якщо ізобутанол як сировина містить у собі один або декілька інших C4 спиртів, таких як 2-бутанол, трет-бутанол і н-бутанол, то це не буде виходити за межі обсягу даного винаходу. Переважно, ізобутанол є основним компонентом серед спиртів у сировині, це означає, що відношення ізобутанолу до всіх C4 спиртів у сировині становить 42% або вище. Більш

5 переважно, попереднє відношення становить 70% або більше, і краще 80% або більше. Звичайно, якщо частка ізобутанолу занадто низька, то даний винахід становить малий інтерес, тому що в даній галузі техніки існує багато каталізаторів, здатних до дегідратації 2-бутанолу і н-бутанолу для одержання н-бутенів.

10 У переважному варіанті здійснення потік (B) розділяють на фракції на етапі d) для одержання потоку н-бутенів (N) і видалення істотної частини ізобутену, необов'язково рециркульованого з потоком (A) у реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b). Рециркуляція ізобутену в реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b) підвищує вихід н-бутенів.

У конкретному варіанті здійснення при розділенні на фракції етапу d) ізобутен видаляють вибірковою олігомеризацією ізобутену.

15 У конкретному варіанті здійснення при розділенні на фракції етапу d) ізобутен видаляють вибірковою етерифікацією з метанолом або етанолом.

У конкретному варіанті здійснення при розділенні на фракції етапу d) ізобутен видаляють вибірковою гідратацією в трет-бутанол. Необов'язково зазначений трет-бутанол рециркулюють у реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b).

20 У конкретному варіанті здійснення розділення на фракції етапу d) роблять за допомогою каталітичної ректифікаційної колони, у якій істотна частина 1-бутену зазнає ізомеризації в 2-бутен, ізобутен виділяють як верхній погон, і 2-бутен виділяють у кубових залишках зазначеної колони. Переважно, ізобутен рециркулюють у реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b).

#### ДОКЛАДНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

25 Що стосується потоку (A), ізобутанол може бути підданий одночасній дегідратації і скелетній ізомеризації окремо або в суміші з інертним середовищем. Інертний компонент являє собою будь-який компонент за умови, що він практично не перетворюється на каталізаторі. Оскільки етап дегідратації є ендотермічним, інертний компонент може бути застосований як енергоносіє. Інертний компонент дозволяє знизити парціальний тиск ізобутанолу і інших проміжних продуктів реакції і, отже, зменшити побічні реакції, такі як оліго/полімеризація. Інертний компонент може бути вибраний з води, азоту, водню, CO<sub>2</sub> і насичених вуглеводнів. Може бути так, що деякі інертні компоненти вже присутні в ізобутанолі, оскільки їх застосовували або спільно одержували під час одержання ізобутанолу. Прикладами інертних компонентів, які вже можуть бути присутніми в ізобутанолі, є вода і CO<sub>2</sub>. Інертний компонент може бути вибраний з

30 насичених вуглеводнів з до 10 атомами вуглецю, нафтенів. Переважно, він являє собою насичений вуглеводень або суміш насичених вуглеводнів з 3-7 атомами вуглецю, більш переважно з 4-6 атомами вуглецю і краще являє собою пентан. Прикладом інертного компонента може бути будь-яка індивідуальна насичена сполука, синтетична суміш індивідуальних насичених сполук, а також деякі врівноважені потоки з переробки нафти, такі як лігроїн прямої перегонки, бутани і т. д. Переважно, інертний компонент є насиченим вуглеводнем з 3-6 атомами вуглецю і краще являє собою пентан. Вагові пропорції відповідно ізобутанолу і інертного компонента становлять, наприклад, 30-100/70-0 (у сумі складають 100). Потік (A) може бути рідким або газоподібним.

45 Що стосується реактора, ним може бути реактор з нерухомим шаром, реактор з рухомим шаром або реактор із псевдозрідженим шаром. Типовим реактором із псевдозрідженим шаром є реактор типу FCC, застосовуваний для каталітичного крекінгу в псевдозрідженому шарі при переробці нафти. Типовим реактором з рухомим шаром є реактор типу безперервного каталітичного риформінга. Одночасну дегідратацію/ізомеризацію можна виконувати безперервно в конфігурації реактора з нерухомим шаром із застосуванням пари паралельних змінно-циклічних реакторів. Було виявлено, що різні кращі каталізатори даного винаходу демонструють високу стабільність. Це уможливорює виконання процесу дегідратації безперервно у двох паралельних змінно-циклічних реакторах, де якщо працює один реактор, то в іншому реакторі проходить регенерація каталізатора. Каталізатор даного винаходу також може бути регеновано декілька разів.

55 Одночасну дегідратацію/ізомеризацію можуть здійснювати безперервно в реакторі з рухомим шаром, у якому циркулює каталізатор з реакційної зони в зону регенерації і назад, з часом перебування каталізатора в реакційній зоні щонайменше 12 годин. У кожній зоні каталізатор практично поводить себе як у реакторі з нерухомим шаром, але каталізатор повільно переміщується під дією сили тяжіння або пневматично через відповідну зону.

60 Застосування реакції в рухливому шарі уможливорює виконання безперервної роботи без

переключення сировини і регенераційного газу від одного реактора до іншого. Реакційна зона безперервно одержує сировину, у той час як зона регенерації безперервно одержує регенераційний газ.

Одноточасну дегідратацію/ізомеризацію можуть виконувати безперервно в реакторі із псевдозрідженим шаром, у якому каталізатор циркулює з реакційної зони в зону регенерації і назад, з часом перебування каталізатора в реакційній зоні менше 12 годин. У кожній зоні каталізатор перебуває в псевдозрідженому стані і демонструє таку форму і розмір, що він залишається псевдозрідженим у потоці сировини і продуктів реакції або регенераційного газу. Застосування реактора із псевдозрідженим шаром дозволяє здійснювати дуже швидко регенерацію деактивованого каталізатора за допомогою регенерації в зоні регенерації.

Що стосується тиску, ним може бути будь-який тиск, але легше і економічніше працювати при помірному тиску. Як приклад, тиск реактора варіює від 0,5 до 10 бар абсолютного тиску (від 50 кПа до 1 МПа), переважно від 0,5 до 5 бар абсолютного тиску (від 50 кПа до 0,5 МПа), більш переважно від 1,2 до 5 бар абсолютного тиску (від 0,12 МПа до 0,5 МПа) і краще від 1,2 до 4 бар абсолютного тиску (від 0,12 МПа до 0,4 МПа). Переважно, парціальний тиск ізобутанолу становить від 0,1 до 4 бар абсолютного тиску (від 0,01 МПа до 0,4 МПа), більш переважно від 0,5 до 3,5 бар абсолютного тиску (від 0,05 МПа до 0,35 МПа).

Що стосується температури, у першому варіанті здійснення вона варіює від 200 °C до 600 °C, переважно від 250 °C до 500 °C, більш переважно від 300 °C до 450 °C. Що стосується температури, у другому варіанті здійснення вона варіює від 200 °C до 600 °C, переважно від 250 °C до 500 °C, більш переважно від 300 °C до 450 °C.

Ці температури реакції практично відносяться до середньої температури шару каталізатора. Дегідратація ізобутанолу є ендотермічною реакцією і вимагає надходження теплоти реакції для того, щоб підтримувати активність каталізатора достатньо високою і змішувати термодинамічну рівновагу дегідратації до досить високих рівнів перетворення.

У випадку реакторів із псевдозрідженим шаром: (i) для стаціонарних псевдозріджених шарів без циркуляції каталізатора температура реакції є по суті однорідною по всьому шару каталізатора; (ii) у випадку циркулюючих псевдозріджених шарів, де каталізатор циркулює між перетворюючою реакційною секцією і секцією регенерації каталізатора, залежно від ступеня зворотного змішування каталізатора температура шару каталізатора досягає однорідних станів (багато зворотних змішувань) або досягає умов ідеального витіснення (близько до відсутності зворотного змішування) і, отже, у міру проходження перетворення буде встановлюватися профіль температури, що знижується.

У випадку реакторів з нерухомим шаром або рухомим шаром у міру проходження перетворення ізобутанолу буде встановлюватися профіль температури, що знижується. Для того, щоб компенсувати спад температури і, як наслідок активність каталізатора, що знижується, або досягти термодинамічної рівноваги, теплоту реакції можуть вводити послідовним застосуванням декількох шарів каталізатора із проміжним нагріванням продуктів реакції з першого шару до більш високих температур і введенням нагрітих продуктів реакції в другий шар каталізатора і т.д. Якщо застосовують реактори з нерухомим шаром, то можна застосовувати мультитрубчатий реактор, де каталізатор завантажують у трубки малого діаметра, які встановлені в корпусі реактора. У міжтрубній зоні вводять нагрівальне середовище, яке подає необхідну теплоту реакції за допомогою теплопередачі через стінку трубок реактора до каталізатора.

Що стосується WHSV ізобутанолу, у першому варіанті здійснення вона варіює переважно від 1 до 30 година<sup>-1</sup>, краще від 2 до 21 година<sup>-1</sup>, ще краще від 7 до 12 година<sup>-1</sup>. Що стосується другого варіанта здійснення, вона варіює переважно від 1 до 30 година<sup>-1</sup>, більш переважно від 2 до 21 година<sup>-1</sup>, краще від 5 до 15 година<sup>-1</sup>, ще краще від 7 до 12 година<sup>-1</sup>.

Що стосується потоку (B), він включає по суті воду, олефін, інертний компонент (якщо присутній) і ізобутанол, що не прореагував. Припускають, що зазначеного ізобутанолу, що не прореагував, повинно бути якнайменше. Олефін виділяють за допомогою звичайних фракціонуючих засобів. Переважно, інертний компонент, якщо присутній, рециркулюють у потік (A), також як і ізобутанол, що не прореагував, якщо присутній. Ізобутанол, що не прореагував, якщо присутній, рециркулюють у реактор у потоці (A).

Переважно, серед бутенів частка н-бутенів становить понад 20%, переважно понад 30%, більш переважно понад 40%, краще понад 50%.

Що стосується каталізатора, він являє собою кристалічний силікат групи FER (фер'єрит, FU-9, ZSM-35), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), ZSM-48, MTT (ZSM-23), MFI (ZSM-5), MEL (ZSM-11) або TON (ZSM-22, Teta-1, NU-10),



або деалюмінований кристалічний силікат групи FER (фер'єрит, FU-9, ZSM-35), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), ZSM-48, MTT (ZSM-23), MFI (ZSM-5), MEL (ZSM-11) або TON (ZSM-22, Тета-1, NU-10),

5 або модифікований фосфором кристалічний силікат групи FER (фер'єрит, FU-9, ZSM-35), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), ZSM-48, MTT (ZSM-23), MFI (ZSM-5), MEL (ZSM-11) або TON (ZSM-22, Тета-1, NU-10),

або кремнеалюмофосфатне молекулярне сито групи AEL (SAPO-11),

або силікатований, цирконований або титанований, або фторований оксид алюмінію.

10 Щодо кристалічного силікату структури FER (фер'єрит, FU-9, ZSM-35), ним може бути шаруватий попередник, який стає FER при прожарюванні.

Співвідношення Si/Al переважно вище 10.

Кристалічний силікат є таким, у якого відношення Si/Al варіює більш переважно від 10 до 500, краще від 12 до 250, ще краще від 15 до 150.

15 Кислотність каталізатора можна визначати за кількістю залишкового аміаку на каталізаторі після контакту каталізатора з амонієм, який адсорбується на кислотних центрах каталізатора з наступною десорбцією амонію при підвищеній температурі, вимірюваній за допомогою диференціального термогравіметричного аналізу або аналізу концентрації аміаку в десорбованих газах.

20 Кристалічний силікат може бути підданий різним обробкам перед застосуванням у дегідратації, включаючи іонообмін, модифікацію металами (необмежуваним способом лужними, лужноземельними, перехідними або рідкісноземельними елементами), пасивування зовнішньої поверхні, модифікацію Р-сполуками, пропарювання, обробку кислотою або інші способи деалюмінування, або їх комбінації.

25 У конкретному варіанті здійснення кристалічний силікат пропарюють для видалення оксиду алюмінію з каркаса кристалічного силікату. Обробку парою проводять при підвищеній температурі, краще в діапазоні від 425 до 870 °C, ще краще в діапазоні від 540 до 815 °C і при атмосферному тиску і при парціальному тиску води від 13 до 200 кПа. Краще, обробку парою проводять в атмосфері, що містить від 5 до 100 об'єм. % пари. Краще, атмосфера пари містить 5-100 об'єм. % пари з 0-95 об'єм. % інертного газу, краще азоту. Краще, обробку парою 30 здійснюють протягом періоду 1-200 годин, ще краще від 4 годин до 10 годин. Як зазначено вище, обробка парою сприяє зниженню кількості тетраедричного алюмінію в каркасі кристалічного силікату шляхом утворення оксиду алюмінію.

У більш конкретному варіанті здійснення кристалічний силікат деалюмінують нагріванням у парі для видалення алюмінію з каркаса кристалічного силікату і витягненням алюмінію з каталізатора за допомогою приведення в контакт каталізатора з кислотою або 35 комплексоутворюючим реагентом для алюмінію для видалення з пор каркаса оксиду алюмінію, що осів у ньому під час етапу обробки парою, що тим самим підвищує кремній/алюмінієве атомне відношення каталізатора. Відповідно до даного винаходу комерційно доступний кристалічний силікат модифікують за допомогою способу пропарювання, який знижує тетраедричний алюміній у каркасі кристалічного силікату і перетворює атоми алюмінію на октаедричний алюміній у формі аморфного оксиду алюмінію. Незважаючи на те, що на етапі пропарювання атоми алюмінію хімічно видаляють зі структури каркаса кристалічного силікату з утворенням часток оксиду алюмінію, ці частки викликають часткове засмічення пор або каналів у каркасі. Це може сповільнювати процес дегідратації по даному винаходу. Відповідно, після 45 етапу пропарювання кристалічний силікат піддають етапу витягнення, де аморфний оксид алюмінію видаляють із пор і щонайменше частково відновлюють об'єм мікропор. На етапі вилугування фізичне видалення аморфного оксиду алюмінію з пор за допомогою утворення водорозчинної комплексної сполуки алюмінію дає на виході загальний ефект деалюмінування кристалічного силікату. Таким чином, даний спосіб спрямований на досягнення практично 50 рівномірного деалюмінування по всій поверхні пор каталізатора за допомогою видалення алюмінію з каркаса кристалічного силікату і потім видалення з пор оксиду алюмінію, що утворився там. Це знижує кислотність каталізатора. В ідеальному варіанті зниження кислотності відбувається практично рівномірно у всіх порах, визначених у каркасі кристалічного силікату. Після обробки парою проводять процес витягнення для того, щоб деалюмінувати каталізатор за 55 допомогою вилугування. Краще, алюміній витягають із кристалічного силікату комплексоутворюючим реагентом, який має схильність до утворення розчинної комплексної сполуки з оксидом алюмінію. Комплексоутворюючий реагент переважно перебуває в його водному розчині. Комплексоутворюючий реагент може включати органічну кислоту, таку як лимонна кислота, мурашина кислота, щавлева кислота, винна кислота, малінова кислота, 60 бурштинова кислота, глутарова кислота, адіпінова кислота, малеїнова кислота, фталева

кислота, ізофталева кислота, фумарова кислота, нітрилтриоцтова кислота, гідроксietiлендіамінтриоцтова кислота, етилендіамінтетраоцтова кислота, трихлороцтова кислота, трифтороцтова кислота, або сіль такої кислоти (наприклад, натрієва сіль), або суміш двох або більше таких кислот або солей. Комплексоутворюючий реагент може включати неорганічну кислоту, таку як азотна кислота, галогідні кислоти, сірчана кислота, фосфорна кислота, або солі таких кислот, або суміш таких кислот. Комплексоутворюючий реагент також може включати суміш таких органічних і неорганічних кислот або їх відповідних солей. Краще, комплексоутворюючий реагент для алюмінію утворює водорозчинну комплексну сполуку з алюмінієм і, зокрема, видаляє оксид алюмінію, який утворюється під час етапу обробки паром із кристалічного силікату.

Після етапу вилугування алюмінію кристалічний силікат надалі може бути промитий, наприклад, дистильованою водою, і потім висушений, краще при підвищеній температурі, наприклад, близько 110 °C.

Додатково, якщо під час одержання каталізаторів даного винаходу застосовували лужні або лужноземельні метали, то молекулярне сито може бути піддане етапу іонообміну. Традиційно, іонообмін проводять у водних розчинах з використанням солей амонію або неорганічних кислот.

Після етапу деалюмінівання каталізатор слідом за цим прожарюють, наприклад, при температурі від 400 до 800 °C при атмосферному тиску протягом періоду 1-10 годин.

Іншим підходящим каталізатором для даного способу є кремнеалюмофосфатні молекулярні сита групи AEL з молекулярним ситом SAPO-11 як типовий приклад. Молекулярне сито SAPO-11 основане на ALPO-11, що по суті має відношення Al/P 1 атом/атом. Під час синтезу додають кремнієвий попередник, і введення кремнію в каркас ALPO приводить у результаті до кислотного центру на поверхні мікропор сита з 10-членним кільцем. Вміст кремнію варіює від 0,1 до 10 атом. % (Al + P + Si становить 100).

В іншому конкретному варіанті здійснення кристалічний силікат або кремнеалюмофосфатне молекулярне сито змішують із зв'язуючим, краще неорганічним зв'язуючим, і формують у необхідну форму, наприклад, гранули. Зв'язуюче вибирають так, щоб воно було стійким до температурних і інших умов, задіяних у процесі дегідратації по даному винаходу. Зв'язуюче є неорганічним матеріалом, вибраним із глин, кремнезему, силікатів металів, оксидів металів, таких як ZrO<sub>2</sub>, і/або металів або гелів, що включають суміші кремнезему і оксидів металів. Якщо зв'язуюче, яке застосовують у комбінації із кристалічним силікатом, саме по собі каталітично активне, це може змінити перетворення і/або вибірковість каталізатора. Неактивні матеріали для зв'язуючого можуть підходящим чином служити в якості розріджувачів для контролю кількості перетворення для того, щоб продукти можна було одержувати економічно і належним чином без залучення інших засобів контролю швидкості реакції. Бажано забезпечити каталізатор, що має високу стійкість до дроблення. Це пов'язано з тим, що при промисловому застосуванні бажано запобігти руйнуванню каталізатора в порошкоподібні матеріали. Такі зв'язуючі глини або оксидні зв'язуючі в нормі використовували тільки з метою поліпшення стійкості каталізатора до дроблення. Особливо краще зв'язуюче для каталізатора даного винаходу включає кремнезем. Відносні пропорції дрібнодисперсного матеріалу кристалічного силікату і оксидної матриці неорганічного зв'язуючого можуть широко варіювати. Типовий вміст зв'язуючого варіює від 5 до 95% за вагою, більш типово від 20 до 75% за вагою на основі ваги композитного каталізатора. Таку суміш кристалічного силікату і неорганічного оксидного зв'язуючого називають складений кристалічний силікат. При змішуванні каталізатора із зв'язуючим каталізатор може бути складений у гранули, екструдований в інші форми або сформований у сфери або висушений розпиленням порошок. Типово зв'язуюче і кристалічний силікат змішують разом за допомогою процесу перемішування. У такому процесі зв'язуюче, наприклад, кремнезем, у формі гелю змішують із матеріалом кристалічного силікату і одержану в результаті суміш екструдують у бажану форму, наприклад, циліндричні або багатопелюсткові заготовки. Сферичні форми можуть бути утворені в грануляторах, що обертаються, або за допомогою методики масляної краплі. Маленькі сфери також можна одержати сушінням розпиленням суспензії каталізатор-зв'язуюче. Після цього складений кристалічний силікат прожарюють у повітрі або інертному газі типово при температурі від 200 до 900 °C протягом періоду від 1 до 48 годин.

Крім того, змішування каталізатора із зв'язуючим можна здійснити також до або після етапів пропарювання і витягнення.

Іншим сімейством підходящих каталізаторів для одночасної дегідратації і скелетної ізомеризації є оксиди алюмінію, які були модифіковані за допомогою поверхневої обробки кремнієм, цирконієм або титаном. Оксиди алюмінію головним чином характеризуються досить широким розподілом сили кислоти і мають кислотні центри як Л'юїсівського, так і

Бренстедівського типу. Наявність широкого розподілу сили кислоти уможливорює каталіз декількох реакцій, кожна з яких вимагає різної сили кислоти. Це часто приводить у результаті до низької вибіркової відносно бажаного продукту. Осадження кремнію, цирконію або титану на поверхні оксиду алюмінію уможливорює надання каталізатору значно більшої вибіркової. Для одержання каталізатора на основі оксиду алюмінію можуть бути застосовані підходящі комерційні оксиди алюмінію, краще ета- або гамма-оксид алюмінію, що мають питому поверхню від 10 до 500 м<sup>2</sup>/г і лужність менше 0,5%. Каталізатор по даному винаходу одержують шляхом додавання 0,05-10% кремнію, цирконію або титану. Додавання цих металів може бути зроблено під час одержання оксиду алюмінію або їх можна додати до існуючого оксиду алюмінію, у підсумку вже активованого. Додавання металу під час одержання оксиду алюмінію може бути зроблено розчиненням металевого попередника разом з попередником оксиду алюмінію перед осадженням кінцевого оксиду алюмінію або додаванням металевого попередника до гелю гідроксиду алюмінію. Кращим способом є додавання металевого попередника у формований оксид алюмінію. Металеві попередники розчиняють у підходящому розчиннику, або водному, або органічному, і приводять у контакт із оксидом алюмінію за допомогою просочення по вологоємності або мокрого просочення або приведення в контакт із надлишком розчиненої речовини протягом заданого часу з наступним видаленням надлишку розчиненої речовини. Оксид алюмінію також можуть приводити в контакт із парою металевого попередника. Підходящими металевими попередниками є галогеніди кремнію, цирконію або титану, оксигалогеніди цирконію або титану; алкоксиди кремнію, цирконію або титану; оксалати або цитрати цирконію або титану або суміші вищезгаданих. Розчинник вибирають відповідно до розчинності металевого попередника. Приведення в контакт можуть проводити при температурі від 0 °С до 500 °С, найкраще від 10 °С до 200 °С. Після приведення в контакт оксид алюмінію згодом промивають, сушать і в остаточному підсумку прожарюють для того, щоб підсилити поверхневу реакцію між кремнієм, цирконієм або титаном і оксидом алюмінію і вилучити ліганди металевого попередника. Краще, застосування силікатованих, цирконованих або титанованих, або фторованих оксидів алюмінію для одночасної дегідратації і скелетної ізомеризації ізобутанолу здійснюють у присутності води. Вагове відношення води до ізобутанолу варіює від 1/25 до 3/1. Фторований оксид алюмінію відомий сам по собі і може бути одержаний відповідно до відомого рівня техніки.

Що стосується застосування продукту, суміш н-бутенів і ізобутену може замінити застосування рафінату І на нафтопереробних або нафтохімічних заводах. На Фіг. показані основні галузі застосування н-бутенів і ізобутену. Найбільш типовою галуззю застосування такої суміші є перетворення ізобутену, що міститься, в прості ефіри (МТВЕ і ЕТВЕ), в трет-бутиловий спирт (ТВА) або олігомери (наприклад, ді/тріізобутени), всі з яких є компонентами бензину. Вищі олігомери ізобутену можуть бути застосовані в галузі застосування реактивного палива. Ізобутен з високою чистотою також можна одержати розщепленням простих ефірів (зворотний крекінг) або ТВА (дегідратація). Ізобутен з високою чистотою знаходить застосування при одержанні бутилкаучуку, поліізобутену, метилметакрилату, ізопрену, вуглеводневих смол, трет-бутиламіну, алкілфенолів і трет-бутилмеркаптану.

Н-бутени, що не прореагували під час одержання простих ефірів або ТВА і практично не прореагували або тільки певною мірою під час олігомеризації, застосовують в одержанні втор-бутанолу, алкілату (приєднання ізобутану до бутенів), полімерного бензину, оксо-спиртів і пропілену (реакція обміну з етиленом або внутрішнього обміну між бут-1-еном і бут-2-еном). За допомогою надчійкої ректифікації або екстрактивної дистиляції або абсорбційного розділення бут-1-ен можна виділити із суміші н-бутенів. Бут-1-ен застосовують як співмономер для одержання поліетиленів, для полібут-1-ену і н-бутилмеркаптану.

Н-бутени також можна відокремити від ізобутену за допомогою каталітичної ректифікації. Вона залучає каталізатор ізомеризації, який розташований у ректифікаційній колоні і безперервно перетворює бут-1-ен у бут-2-ен, що є більш важким компонентом, ніж бут-1-ен. Таким чином одержують кубовий продукт із високим вмістом бут-2-ену і дистилят з низьким вмістом бут-1-ену і високим вмістом ізобутену. Кубовий продукт може бути застосований як описано вище. Одним основним застосуванням такого потоку з високим вмістом бут-2-ену є реакція обміну з етиленом для одержання пропілену. Якщо необхідний ізобутен з високою чистотою, то дистилят також можна піддати надчійкій ректифікації в практично чистий ізобутен, і чистий бут-1-ен або ізобутен можна виділити шляхом утворення простих ефірів або ТВА, який надалі розщеплюють на чистий ізобутен.

Потік з високим вмістом н-бутенів можна застосовувати для одержання бутадієну шляхом дегідрування або окисного дегідрування.

Суміш ізобутену і бутенів можна відправити на каталітичний крекінг, який є вибіркоким по відношенню до легких олефінів у продукті, що виходить, при цьому спосіб включає приведення в контакт зазначеної суміші ізобутену і бутенів з відповідним каталізатором з одержанням продукту, що виходить, з вмістом олефінів з молекулярною вагою нижче, ніж у сировини.

5 Зазначеним каталізатором крекінгу може бути силікат (типу MFI або MEL) або P-ZSM5.

#### ПРИКЛАДИ

Експериментальна частина:

10 Трубка реактора з нержавіючої сталі має внутрішній діаметр 10 мм. 10 мл каталізатора у вигляді гранул 35-45 меш завантажують у трубчатий реактор. Вільний простір до і після каталізатора заповнюють гранулами SiC розміром 2 мм. Профіль температури спостерігають за допомогою термopар, доцільно розміщеної усередині реактора. Температуру реактора підвищують зі швидкістю 60 °C/година до 550 °C під потоком повітря, витримують 2 години при 550 °C і потім продувають азотом. Азот потім замінюють вихідною реакційною сумішшю при зазначених робочих умовах.

15 Каталітичні тести проводять у низхідному потоці при 1,5 і 2,0 бар абсолютного тиску, у діапазоні температур 280-380 °C і з середньогодинною швидкістю подачі сировини (WHSV), що варіює від 7 до 21 година<sup>-1</sup>.

Аналіз продуктів проводять потоковою газовою хроматографією.

Приклад 1 (відповідно до даного винаходу)

20 Застосовуваний у даному випадку каталізатор являє собою кристалічний силікат структури FER. H-FER має Si/Al 33 у порошкоподібній формі. Каталізатор прожарюють у повітрі при 550 °C протягом 4 годин перед складанням у гранули 35-45 меш.

25 Суміш ізобутанол/вода з композицією 95/5 мас. % обробили на каталізаторі при абсолютному тиску 2 бар, при температурах від 350 до 375 °C і при об'ємній швидкості ізобутанолу від 7 до 21 година<sup>-1</sup>.

При даному наборі робочих умов перетворення ізобутанолу майже повне з вибірковістю до бутенів понад 95 мас. % і вибірковістю до ізобутену близько 41-43%. Утворюються низькі кількості C<sub>4</sub><sup>+</sup> сполук.

ВИХІДНА РЕАКЦІЙНА СУМІШ	iButOH /H <sub>2</sub> O (95/5) мас. %				
P (бар абс.)	2	2	2	2	2
T(°C)	350,0	350,0	350,0	375,0	375,0
WHSV (година <sup>-1</sup> )	7,3	12,6	21,0	21,0	12,6
перетворення (ваг. % CH <sub>2</sub> )	100,0	99,4	89,7	99,8	99,2
Кисневмісні сполуки по C (мас. % CH <sub>2</sub> ) - середнє					
Простий ефір	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Інший спирт	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Альдегід+кетон	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Вихід по C (мас. % CH <sub>2</sub> ) - середнє					
Парафіни	1,0	0,4	0,2	0,4	0,4
C <sub>2</sub> =	0,8	0,5	0,3	0,7	0,4
C <sub>3</sub> =	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1
C <sub>4</sub> =	95,9	97,4	88,7	97,8	97,5
C <sub>5</sub> + олеф.	1,4	0,6	0,3	0,5	0,5
Дієни	0,4	0,2	0,0	0,1	0,1
Ароматичні сполуки	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Невідомі	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Селективність по C (мас. % CH <sub>2</sub> ) - середнє					
Парафіни	1,0	0,4	0,2	0,4	0,4
C <sub>2</sub> =	0,8	0,5	0,3	0,7	0,4
C <sub>3</sub> =	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1
C <sub>4</sub> =	95,9	98,0	98,8	97,9	98,3
C <sub>5</sub> + олеф.	1,4	0,6	0,3	0,5	0,5
Дієни	0,4	0,2	0,0	0,1	0,1
Ароматичні сполуки	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Невідомі	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C <sub>4</sub> = розподіл (мас. % CH <sub>2</sub> )					
i-c <sub>4</sub> =	43,4	42,2	42,4	42,2	41,6
n-c <sub>4</sub> =	56,6	57,8	57,6	57,8	58,4
t-2-c <sub>4</sub> =	27,0	27,7	27,9	27,0	28,0
c-2-c <sub>4</sub> -	18,4	18,7	18,6	18,7	18,9
1-C <sub>4</sub> =	11,2	11,4	11,1	12,1	11,5

## Порівняльний приклад 2

Каталізатор складений з гамма-оксиду алюмінію циліндричної форми від Sasol®. Каталізатор має питому поверхню, яка становить 182 м<sup>2</sup>/г, і об'єм пор 0,481 мл/г. Домішки присутні в оксиді алюмінію в невеликій кількості і коротко викладені нижче:

0,25 мас. % Si, 0,02 мас. % P, 0,02 мас. % Fe, 29 частин на мільйон Na.

Суміш ізобутанол/вода з композицією 95/5 мас. % обробили на каталізаторі при абсолютному тиску 2 бар при температурах від 350 до 380 °C і при об'ємній швидкості ізобутанолу від 7 до 12 година<sup>-1</sup>.

При даному наборі робочих умов перетворення ізобутанолу майже повне з вибірковістю до бутенів понад 98 мас. % і селективністю до ізобутену близько 90-94%. Таким чином, за допомогою цього каталізатора одержують дуже низькі кількості н-бутенів. Утворюються низькі кількості C<sub>5</sub><sup>+</sup> сполук.

ВИХІДНА РЕАКЦІЙНА СУМІШ	i-ButOH /H <sub>2</sub> O (95/5) мас. %			
P (бар абс.)	2	2	2	2
T(°C)	380,0	350,0	350,0	325,0
WHSV (година <sup>-1</sup> )	12,4	7,4	12,4	7,4
перетворення (мас. % CH <sub>2</sub> )	99,98	99,96	99,93	99,85
Кисневмісні сполуки (мас. % CH <sub>2</sub> ) - середнє				
Інші кисневмісні сполуки	0,0	0,0	0,0	0,0
Інший спирт	0,0	0,1	0,1	0,1
Селективність по C (мас. % CH <sub>2</sub> ) - середнє				
Парафіни	0,3	0,3	0,1	0,3
C <sub>2</sub> =	0,3	0,2	0,2	0,1
C <sub>3</sub> =	0,2	0,1	0,0	0,0
C <sub>4</sub> =	98,2	98,6	99,1	98,6
C <sub>5</sub> + олеф.	0,7	0,5	0,1	0,3
Дієни	0,1	0,0	0,0	0,1
Ароматичні сполуки	0,0	0,0	0,0	0,0
Невідомі	0,1	0,1	0,3	0,4
C <sub>4</sub> = розподіл (мас. %)				
iC <sub>4</sub> =	90,2	92,5	92,7	94,0
t-2-C <sub>4</sub> =	3,0	1,8	1,4	1,2
c-2-C <sub>4</sub> -	3,9	3,2	3,3	2,7
1-C <sub>4</sub> =	2,9	2,5	2,6	2,1
n-C <sub>4</sub> =	9,8	7,5	7,3	6,0

Приклад 3 (відповідно до даного винаходу)

- Каталізатор являє собою модифікований фосфором цеоліт (P-ZSM5), одержаний у відповідності з наступним приписом. Зразок цеоліту ZSM-5 (Si/Al=13) у H-формі пропарювали при 550 °C протягом 6 годин в 100% H<sub>2</sub>O. Пропарену тверду речовину піддавали контакту з водним розчином H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 мас. %) протягом 2 годин в умовах зрошення (4 мл/1 г цеоліту). Потім ввели 69,9 г CaCO<sub>3</sub>, підтримуючи pH 2,52. Потім розчин сушили випарюванням протягом 3 днів при 80 °C. 750 г висушеного зразка екструдували з 401,5 г Bindzil і 0,01 мас. % добавок для екструзії. Екстудовану тверду речовину сушили при 110 °C протягом 16 годин і прожарювали при 600 °C протягом 10 годин.

- Суміш ізобутанол/вода з композицією 95/5 мас. % обробили на каталізаторі при абсолютному тиску 1,5 бар при температурах від 280 до 350 °C і при об'ємній швидкості ізобутанолу 7 година<sup>-1</sup>.

- При даному наборі робочих умов перетворення ізобутанолу майже повне з вибірковістю до бутенів понад 90 мас. % і вибірковістю до ізобутену близько 66-67%. Таким чином одержують приблизно 90% або більше бутенів, з яких значна кількість піддана скелетній ізомеризації в н-бутени. Вихід важких фракцій обмежений 10% або менше.

ВИХІДНА РЕАКЦІЙНА СУМІШ: i-ButOH/H<sub>2</sub>O (95/5) мас. %

P (бар абс.)	1,5	1,5
T(°C)	300	280
WHSV (година <sup>-1</sup> )	7,4	7,4
перетворення (мас. % CH <sub>2</sub> )	100,0	83,5
Кисневмісні сполуки (мас. % CH <sub>2</sub> ) - середнє		
Інші спирти	0,01	0,00
Інші кисневмісні сполуки	0,03	0,08
Селективність по C (ваг. % CH <sub>2</sub> ) - середнє		
Парафіни C1-C4	0,1	0,1
C2=	0,0	0,0
C3=	0,5	0,3
C4=	89,9	93,9
Ізобутен	60,3	61,9
1-бутен	5,0	6,1
2-бутен	24,6	26,0
C5+ олеф.	4,8	2,7
C5+ параф.	1,9	1,1
Дієни	0,5	0,4
Ароматичні сполуки	0,5	0,2
Невідомі	1,6	1,1
C4= розподіл - середнє		
Ізобутен	67,1	65,9
н-бутени	32,9	34,1
1-бутен	5,5	6,5
2-бутен	27,4	27,7

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

1. Спосіб одночасної дегідратації ізобутанолу і скелетної ізомеризації бутену для одержання відповідних олефінів, що мають таке ж число атомів вуглецю і включають суміш н-бутенів і ізобутену, причому зазначений спосіб включає етапи, на яких:

а) вводять у реактор потік (А), що містить ізобутанол, необов'язково воду, необов'язково інертний компонент,

б) приводять у контакт зазначений потік з каталізатором у зазначеному реакторі для одержання суміші н-бутенів і ізобутену,

с) виводять із зазначеного реактора потік (В), видаляють воду, інертний компонент, якщо присутній, і ізобутанол, що не прореагував, якщо присутній, з одержанням суміші н-бутенів і ізобутену,

де  
WHSV ізобутанолу становить щонайменше 1 година<sup>-1</sup>, і каталізатор здатний забезпечувати одночасну дегідратацію і ізомеризацію бутену і являє собою кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10,  
або деалюмінований кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10,  
або модифікований фосфором кристалічний силікат групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON з Si/Al вище 10,  
або кремнеалюмофосфатне молекулярне сито групи AEL,

або силікатований, цирконовий, або титанований, або фторований оксид алюмінію,  
де тиск в реакторі змінюється від 0,5 до 10 бар абсолютного тиску,  
а температура змінюється від 250 °C до 500 °C.

2. Спосіб за п. 1, де WHSV ізобутанолу становить від 1 до 30 година<sup>-1</sup>.

3. Спосіб за п. 2, де WHSV ізобутанолу становить від 2 до 21 година<sup>-1</sup>.

4. Спосіб за п. 1, де температура змінюється від 300 °C до 450 °C.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де потік (В) розділяють на фракції на етапі d) для одержання потоку н-бутенів (N) і видалення істотної частини ізобутену, необов'язково рециркульованого з потоком (А) у реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b).

6. Спосіб за п. 5, де при розділенні на фракції етапу d) ізобутен видаляють вибірковою олігомеризацією ізобутену.

7. Спосіб за п. 5, де при розділенні на фракції етапу d) ізобутен видаляють вибірковою етерифікацією з метанолом або етанолом.

8. Спосіб за п. 5, де при розділенні на фракції етапу d) ізобутен видаляють вибірковою гідратацією в трет-бутанол.

9. Спосіб за п. 8, де зазначений трет-бутанол рециркулюють у реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b).

10. Спосіб за п. 5, де розділення на фракції етапу d) здійснюють за допомогою каталітичної ректифікаційної колони, у якій істотна частина 1-бутену зазнає ізомеризації в 2-бутен, ізобутен виділяють як верхній погон, і 2-бутен виділяють у кубових залишках зазначеної колони.

11. Спосіб за п. 10, де ізобутен рециркулюють у реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b).

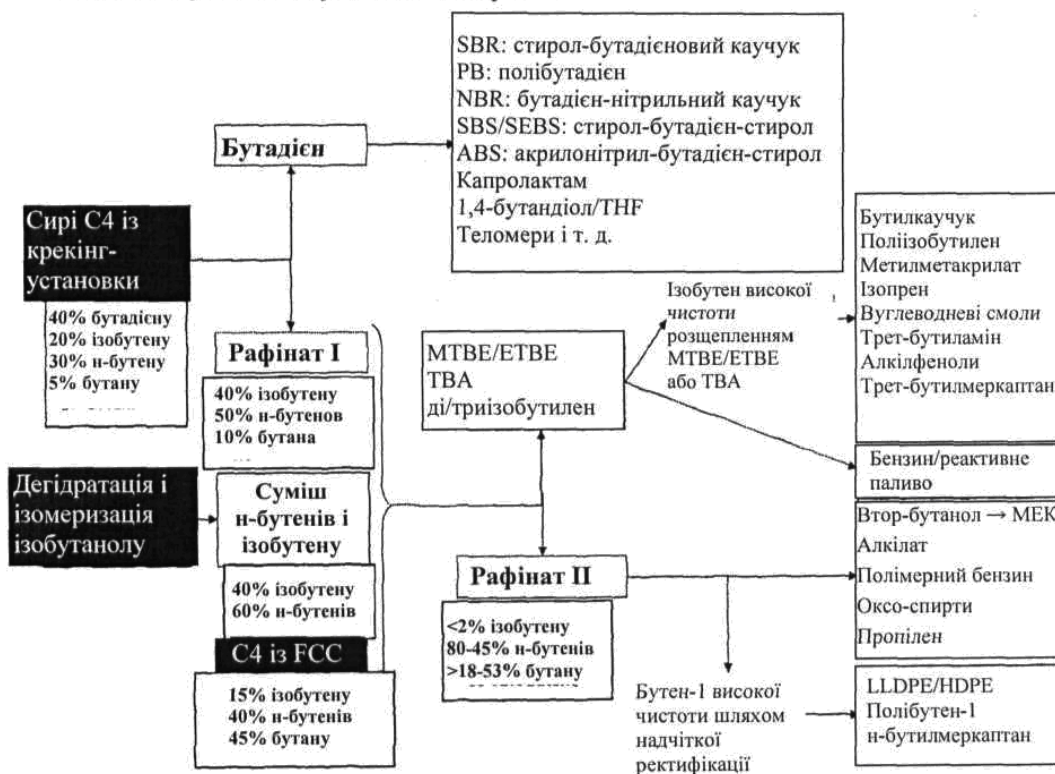
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де серед бутенів, одержаних на етапі c), частка н-бутенів становить понад 20 %.

13. Спосіб за п. 12, де серед бутенів, одержаних на етапі c), частка н-бутенів становить понад 30 %.

14. Спосіб за п. 13, де серед бутенів, одержаних на етапі c), частка н-бутенів становить понад 40 %.

15. Спосіб за п. 14, де серед бутенів, одержаних на етапі c), частка н-бутенів становить понад 50 %.

### Основні галузі застосування сполук C4



Фіг.

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601