

Винахід відноситься до області виробництва каталізаторів, конкретно до каталізатору на основі цеолітів, який може бути використаний у нафтохімічній на нафтопереробній промисловості для процесу алкілювання ізобутану бутенами з метою виробництва ізооктану - високооктанового компоненту бензинів.

Найбільш якісні алкілати утворюються в присутності високоселективних гетерогенних каталізаторів на основі цеолітів. Відомий каталізатор, описаний у патенті США №3549557. Його недоліками є значний вміст ненасичених вуглеводнів у алкілаті та швидка дезактивація. Також відомі каталізатори, які містять у своєму складі катіони різних металів (Патенти США №3251902, 3795714, 4300015, патент Франції №2245587, а.с. СРСР 653242, 1076423, 2973510).

Найбільш близький до запропонованого каталізатор, описаний у монографії Патриляка К.І., Сидоренко Ю.М. та Бортишевського В.А. "Алкилирование на цеолитах" (К.: Наук. думка, 1991). Склад цього каталізатору, одержаного на основі цеоліту  $\text{Na}_x$ , відповідає формулі  $\text{H}_{0,4}\text{La}_{0,38}\text{Ca}_{0,16}\text{Na}_{0,04}\text{Al}_2\text{Si}_{2,77}\text{O}_{8,54}$ . При алкілюванні ізобутану бутенами у присутності цього каталізатору період стабільної роботи при високій продуктивності каталізатору не перевищує 9,5 год. Зменшення об'ємної швидкості подачі суміші на каталізатор призводить до різкого падіння продуктивності. Таким чином, ефективність роботи цього каталізатору недостатньо висока.

В основу винаходу поставлено задачу: шляхом модифікування цеоліту  $\text{NaY}$  катіонами кальцію, лантану та кобальту створили каталізатор алкілювання ізобутану бутенами, який би забезпечував виробництво ізооктану при високій стабільності роботи. Поставлена задача досягається каталізатором який має склад:  $\text{Co}_{0,1-0,3}\text{La}_{0,3-0,4}\text{Ca}_{0,2-0,4}\text{Na}_{0,01-0,1}\text{Al}_2\text{Si}_{3-5}\text{O}_{10-14}$ .

Пропонований каталізатор дозволяє уникнути швидкої дезактивації та забезпечити виробництво алкілату з високою стабільністю. Для одержання цього каталізатору використовують цеоліт  $\text{NaY}$  з співвідношенням  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 - 5$ . Модифікування проводять у автоклаві розчином нітрату або хлориду кальцію при 100 - 240°C. Після цього одержану іонообмінну форму  $\text{CaNaY}$  фільтрують, промивають дистильованою водою і сушать на повітрі. Далі модифікування повторюють у аналогічних умовах розчином, який містить нітрати або хлориди лантану і кобальту.

Фізико-хімічні дослідження методами ЯМР-спектроскопії (прилад фірми "BRUKER" марки СХР) та ІЧ-спектроскопії (прилад UR-20) показали, що структура цеолітів під час процесу модифікації не змінюється, а її руйнування не спостерігається.

Сутність запропонованого винаходу пояснюється слідуючим прикладом.

Приклад. У автоклав з нержавіючої сталі об'ємом 0,5л завантажують 30г повітряно-сухого цеоліту  $\text{NaY}$  з співвідношенням  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$  і додають 250мл розчину, який містить 2,1г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , герметизують та вміщують у піч. Іонний обмін проводять при 200°C та швидкості обертання автоклаву 12об./хв протягом 2 год. Після цього автоклав охолоджують до кімнатної температури, цеоліт промивають дистильованою водою та сушать на повітрі 48 годин.

Одержаний цеоліт завантажують в автоклав, додають 250мл розчину, який містить 6,9г  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

та 1,8г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , та обробляють за аналогічною методикою. Після модифікування цеоліт  $\text{CoLaCaNaY}$  прожарюють на повітрі протягом 7 год при 400°C з наступним гідратуванням при 20°C протягом 48 год.

За даними аналізу одержаний цеоліт має склад, що відповідає формулі  $\text{Co}_{0,17}\text{La}_{0,38}\text{Ca}_{0,22}\text{Na}_{0,08}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ .

Для аналізу хімічного складу каталізаторів їхні наважки розчиняли у суміші плавикової та сірчаної кислот. Вміст лантану визначали прямим титруванням трилоном Б у присутності індикатору ксиленового оранжевого. Алюміній визначали методом зворотнього титрування сіллю цинку, а вміст кальцію - комплексометричним титруванням у лужному середовищі у присутності змішаного індикатору. Перед визначенням кальцію з розчину повністю видаляли всі полуторні оксиди, що досягалось введенням у розчин уротропіну перед досяганням. Вміст кремнію визначали методом, який базується на його випарюванні з розчину у вигляді  $\text{SiF}_4$ . Натрій визначали методом полум'яної фотометрії.

Для порівняння каталітичних властивостей одержаного каталізатору з відомим проведені його випробування у реакції алкілювання ізобутану бутенами. Досліди проводили на установці проточно-циркуляційного типу у суспендованому шарі каталізатору. Перед початком реакції каталізатор активували 6 годин у струмі повітря при 380°C. Реакцію проводили при 80°C.

Алкілат аналізували методом газорідинної хроматографії на приладі "Хром-4" з капілярною колонкою розміром 25м × 0,36мм, заповненою нерухомою фазою "Твін-60". Вміст ненасичених вуглеводнів визначали за йодними числами у відповідності з ГОСТ 2070 - 82.

Аналіз алкілату показав, що одержаний алкілат має слідуючий склад, %:

$\text{C}_5\text{-C}_7$	4,5 - 8,9
$\text{C}_8$	88,9 - 94,9
$\text{C}_9$	0,3 - 0,6.
Склад фракції $\text{C}_8$ , %:	
Диметилгексани	1,3 - 2,6
Триметилпентани	96,4 - 98,5
Ненасичені	0,1 - 0,8
Склад триметилпентанів, %:	
2,2,4-	20,7 - 25,8
2,2,3-	3,7 - 4,7
2,3,4-	30,0 - 32,2
2,3,3-	39,7 - 44,2

Суттєвою особливістю процесу алкілювання ізобутану бутенами є наявність сторонньої реакції полімеризації бутенів. Адсорбція утворених продуктів на активних центрах цеоліту приводить до його швидкої дезактивації, внаслідок чого вміст ненасичених компонентів алкілату зростає.

Проведені дослідження показали, що одержаний каталізатор має більш високу стабільність у порівнянні з відомим. Результати дослідів наведені у таблиці.

При цьому продуктивність пропонованого каталізатору складає 0,27 - 0,38 $_{\text{галк/год}} \cdot \text{Г}_{\text{кат}}$ . Таким чином, видно, що він має перевагу перед відомим по стабільності при алкілюванні ізобутану бутенами при високій продуктивності по триметилпентанам. Після регенерації каталізатору його каталітичні властивості повністю відновлюються.

Т а б л и ц я

Каталітичні властивості модифікованих цеолітів (Т = 80°C, Р = 1,3 МПа)

Каталізатор	Співвідношення ізобутан/бутени	WHSV, год <sup>-1</sup>	Період стабільної робо- ти, год
$\text{H}_{0,46}\text{La}_{0,38}\text{Ca}_{0,16}\text{Na}_{0,04}\text{Al}_2\text{Si}_{12,77}\text{O}_{854}$ (прототип)	710	0,27	8,0
	300	0,23	9,5
	330	0,23	26
	3300	0,23	68
$\text{Co}_{0,17}\text{La}_{0,38}\text{Ca}_{0,22}\text{Na}_{0,08}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$			