



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 109004

(13) C2

(51) МПК

C07C 1/24 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

C07C 11/09 (2006.01)

C07C 6/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2012 11648	(72) Винахідник(и): Фермайрен Вальтер (BE), Адам Сінді (BE), Міну Дельфін (BE)
(22) Дата подання заявки:	15.03.2011	(73) Власник(и): ТОТАЛ РЕСЬОРЧ ЕНД ТЕКНОЛОДЖІ ФЕЛЮІ, Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe, Belgium (BE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.07.2015	(74) Представник: Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10156537.2, 10159461.2, 10159463.8, 10160840.4, 10161125.9	(56) 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 Gyznevskii V.M. et al. Oxidation of isobutyl alcohol on Fe-Te-Mo-O catalyst // Kataliz i neftekhimiya. - 2003. - Vol. 12. - P. 74-77 EP 2108634 A1, 14.10.2009
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	15.03.2010, 09.04.2010, 09.04.2010, 23.04.2010, 27.04.2010	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP, EP, EP, EP, EP	
(41) Публікація відомостей про заявку:	12.11.2012, Бюл.№ 21	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.07.2015, Бюл.№ 13	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2011/053905, 15.03.2011	

## (54) ОДЕРЖАННЯ ПРОПІЛЕНУ ШЛЯХОМ ОДНОЧАСНИХ ДЕГІДРАТАЦІЇ ТА СКЕЛЕТНОЇ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ ІЗОБУТАНОЛУ НА КИСЛОТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ З НАСТУПНИМ МЕТАТЕЗИСОМ

## (57) Реферат:

Винахід стосується способу одержання пропілену, у якому на першому етапі ізобутанол піддають одночасним дегідратації та скелетній ізомеризації для одержання, головним чином, відповідних олефінів, які мають таку ж кількість атомів вуглецю і, по суті, що включають суміш н-бутенів та ізобутену, і на другому етапі н-бутени піддають метатезису, зазначений спосіб

UA 109004 C2

включає етапи на яких: а) вводять у реактор потік (А), що включає ізобутанол, факультативно воду, факультативно інертний компонент, б) зазначений потік приводять в контакт з каталізатором у зазначеному реакторі при умовах, ефективних для дегідратації та скелетної ізомеризації щонайменше частини ізобутанолу для одержання суміші н-бутенів та ізобутену, с) уловлюють із зазначеного реактора потік (В), видаляють воду, інертний компонент, якщо він присутній, і непрореагований ізобутанол, якщо він присутній, для одержання суміші н-бутенів та ізобутену, d) фракціонують зазначену суміш для одержання потоку н-бутенів (N) і для видалення основної частини ізобутену, факультативно рециркульованого з потоком (А), у реактор для дегідратації/ізомеризації з етапу b), е) направляють потік (N) у реактор для метатезису та приводять у контакт потік (N) з каталізатором у зазначеному реакторі для метатезису, факультативно в присутності етилену, при умовах, ефективних для одержання пропілену, f) уловлюють із зазначеного реактора для метатезису потік (P), що включає, головним чином, пропілен, непрореаговані н-бутени, важкі фракції, факультативно непрореагований етилен, g) фракціонують потік (P) для вловлювання пропілену, і факультативно рециркулюють непрореаговані н-бутени й непрореагований етилен у реактор для метатезису.

## Область винаходу

Даний винахід стосується одержання пропілену шляхом одночасної дегідратації та скелетної ізомеризації ізобутанолу з одержанням відповідного олефіну, що має, по суті, ту ж кількість атомів вуглецю, але іншу будову скелету, з наступним етапом метатезису. Обмежене постачання та зростаюча ціна сирової нафти підштовхнули до пошуку альтернативних способів одержання вуглеводневих продуктів, таких як пропілен. Ізобутанол може бути одержаний шляхом ферментації вуглеводів або конденсації більш легких спиртів, одержаних шляхом ферментації вуглеводів. Біомаса, що складається з органічної матерії з живих організмів, є головним відновлюваним джерелом енергії у світі.

## Передумови винаходу

Ізобутанол (2-метил-1-пропанол) історично знайшов обмежені області застосування і його використання схоже з використанням 1-бутанолу. Він застосовувався у якості розчинника, розріджувача, зволожуючого засобу, добавки, що очищує, та у якості добавки для чорнил та полімерів. Нещодавно ізобутанол викликав інтерес у якості палива або паливного компоненту, оскільки він показує високе октанове число (октанове число суміші R+M/2 становить 102-103) та низький тиск парів (пружність парів нафти за Рейдом (RVP) становить 3,8-5,2 фунтів на квадратний дюйм).

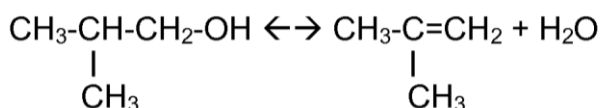
Ізобутанол часто розглядають у якості побічного продукту промислового одержання 1-бутанолу (Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 6<sup>а</sup> видання, 2002). Його одержують із пропілену шляхом гідроформілювання в оксо-способі (каталізатор на основі Rh) або шляхом карбонілювання в способі Реппе (каталізатор на основі Co). Гідроформілювання або карбонілювання дають н-бутаналь та ізобутаналь у співвідношеннях, що переходять від 92/8 до 75/25. Для одержання ізобутанолу ізобутаналь гідрують над металевим каталізатором. Ізобутанол також може бути отриманий із синтез-газу (суміш CO, H<sub>2</sub> і CO<sub>2</sub>) способом, аналогічним способу Фішера-Тропша, даючи суміш вищих спиртів, хоча часто відбувається переважне утворення ізобутанолу (Applied Catalysis A, general, 186, p. 407, 1999, і Chemiker Zeitung, 106, p. 249, 1982). Ще одним шляхом одержання ізобутанолу є конденсація метанолу з етанолом і/або пропанолом за Гербетом, що каталізується основою (J. of Molecular Catalysis A: Chemical 200, 137, 2003, і Applied Biochemistry and Biotechnology, 113-116, p. 913, 2004).

Нещодавно були розроблені нові біохімічні шляхи одержання ізобутанолу вибірково з вуглеводів. Нова стратегія задіє біосинтетичний шлях високоактивних амінокислот мікроорганізмів і направляє його проміжні продукти, 2-кетокислоти, на синтез спирту. 2-Кетокислоти є проміжними продуктами в шляхах біосинтезу амінокислот. Ці метаболіти можуть бути перетворені на альдегіди декарбоксилазами 2-кетокислот (KDC) і потім у спирти дегідрогеназами спиртів (ADH). Два сторонніх етапи потрібні для одержання спиртів шляхом переспрямування проміжних продуктів зі шляхів біосинтезу амінокислот на одержання спирту (Nature, 451, p. 86, 2008, і патент США 2008/0261230). Для збільшення потоку вуглецю в напрямку синтезу 2-кетокислот потрібні рекомбінантні мікроорганізми. В біосинтезі валіну 2-кетокізовалерат є проміжним продуктом. Гліколіз вуглеводів у результаті дає піруват, який перетворюють на ацетолактат ацетолактатсинтазою. 2,4-Дигідроксіізовалерат утворюється з ацетолактату при каталізі ізомероредуктазою. Дегідратаза перетворює 2,4-дигідроксіізовалерат на 2-кетокізовалерат. На наступному етапі декарбоксилаза кетокислот утворює ізомасляний альдегід з 2-кетокізовалерату. Останнім етапом є гідрування ізомасляного альдегіду дегідрогеназою в ізобутанол.

З описаних вище шляхів до ізобутанолу конденсація Гербета, гідрування синтез-газу та шлях через 2-кетокислоти із вуглеводів є шляхами, які можуть використовувати біомасу в якості первинної вихідної сировини. Газифікація біомаси дає в результаті синтез-газ, який може бути перетворений на метанол або безпосередньо на ізобутанол. Етанол вже одержують у дуже великих масштабах шляхом ферментації вуглеводів або шляхом безпосередньої ферментації синтез-газу в етанол. Так метанол та етанол, одержані з біомаси, можуть бути далі конденсовані в ізобутанол. Безпосередній шлях через 2-кетокислоти може давати ізобутанол з вуглеводів, які виділяють з 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 та інші зернові рослини. Ще більш складні вуглеводи можуть бути виділені із практично будь-якої біомаси шляхом вивільнення целюлози та геміцелюлози з лігноцелюлози.

У середині дев'яностих років багато нафтових компаній уживали спроби виробити більше ізобутену для одержання MTBE (метил-трет-бутилового ефіру). Через це 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. Зворотна скелетна ізомеризація ізобутену на н-бутени не згадувалася. Реакції дегідратації спиртів з одержанням алкенів відомі протягом довгого часу (J. Catal. 7, p. 163, 1967 і J. Am. Chem. Soc. 83, p. 2847, 1961). Для дегідратації спиртів можуть застосовуватися багато доступних твердих кислотних каталізаторів (Stud. Surf. Sci. Catal. 51, p. 260, 1989). Однак найбільш широко застосовуються γ-оксиди алюмінію, особливо для спиртів з більш довгим ланцюгом (з більш ніж трьома атомами вуглецю). Це пов'язано з тим, що каталізатори з більш сильною кислотністю, такі як алюмосилікати, молекулярні сита, цеоліти або смоли-каталізатори, можуть сприяти зміщенню подвійного зв'язку, скелетній ізомеризації та іншим реакціям взаємоперетворень олефінів. Первинним продуктом дегідратації ізобутанолу, що каталізується кислотою, є ізобутен:



Очікується, що дегідратація спиртів із чотирма або більше атомами вуглецю над твердими кислотними каталізаторами супроводжується реакцією зміщення подвійному зв'язку алкенового продукту. Це пов'язано з тим, що дві реакції протікають легко та із порівняними швидкостями (Carboniogenic Acidity of Zeolites, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1977) p. 169). Первинний продукт, ізобутен, є дуже реакційно-здатним у присутності кислотного каталізатора внаслідок наявності подвійного зв'язку, приєднаного до третинного атому вуглецю. Це забезпечує легке протонування, оскільки третинна структура отриманого карбокатиона є найбільш сприятливою серед можливих структур карбокатионів (третинний > вторинний > первинний карбокатиони). Отриманий трет-бутиловий катіон легко підлягає оліго/полімеризації або іншому електрофільному заміщенню на ароматичні вуглеводні або аліфатичні вуглеводні або реакціям електрофільного приєднання. Без посилення на конкретну теорію, перегрупування трет-бутилового катіона не є прямою реакцією, оскільки, включає проміжне утворення вторинного або первинного бутилового катіона й, отже, імовірність вторинних реакцій (заміщень або приєднань) дуже висока, що знизить вибірковість відносно бажаного продукту.

Описана дегідратація бутанолів на каталізаторах типу оксид алюмінію (Applied Catalysis A, General, 214, p. 251, 2001). Як зміщення подвійного зв'язку, так і скелетна ізомеризація були отримані при дуже низькій об'ємній швидкості (або дуже часі тривалому періоду реакції), що відповідає GHSV (годинна об'ємна швидкість газу = відношення швидкості подачі (грам/година) до маси каталізатора (мл)) менш ніж 1 грам/мл<sup>-1</sup>/година<sup>-1</sup>.

Патент США 3365513 розкриває, що вольфрам на діоксиді кремнію є придатним каталізатором метатезису.

Патент Франції 2608595 розкриває спосіб одержання пропілену шляхом метатезису 2-бутена з етиленом над каталізатором, котрий містить реній, що нанесений на носій, який містить оксид алюмінію, у реакційній зоні в рухливому шарі при від 0 до 100 °C, з наступним повторним окисненням каталізатора при більш високій температурі й повторним використанням каталізатора.

Європейський патент 304515 розкриває спосіб метатезису для реакції 1-бутену із 2-бутеном з одержанням пропену й пентенів, який проводиться в реакційному перегінному апараті із застосуванням Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у якості каталізатора.

Патент США 3526676 розкриває метатезис 1-бутену з 2-бутеном з одержанням пропену й пентену над MoO<sub>3</sub> і CoO на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Патент США 7473812 розкриває спосіб видалення ізобутену із суміші бутенів за допомогою способу для спільного одержання олігомерів бутену та трет-бутилових ефірів шляхом часткової олігомеризації ізобутену над кислотним каталізатором з одержанням олігомерів бутену й наступною етерифікацією ізобутену, що залишився, зі спиртом під дією кислотного каталізу з одержанням трет-бутилових простих ефірів.

Патент США 615933 розкриває спосіб перетворення погонів C<sub>4</sub> або C<sub>5</sub> на алкіл-трет-бутиловий ефір або алкіл-трет-аміловий ефір і пропілен метатезисом. Виробництво включає чотири послідовні стадії: (i) вибіркове гідрування діолефінів з одночасною ізомеризацією альфа-олефінів на внутрішні олефіни, (ii) етерифікацію ізоолефінів, (3) виділення кисневмісних домішок і (4) метатезис внутрішніх олефінів з етиленом.

Патент США 6495732 описує спосіб ізомеризації моноолефінів у потоках аліфатичних вуглеводнів при від 40 до 300 °F, при низькому парціальному тиску водню в діапазоні від приблизно 0,1 фунт/кв.дюйм до менше 70 фунт/кв.дюйм, при тиску від 0 до 350 фунт/кв.дюйм надлишкового тиску у ректифікаційному реакторі колонного типу, що містить каталізатор

гідрування, який необхідний у якості компонента ректифікаційної структури, такий як закріплений PdO, замкнений у трубчасту дротяну сітку. Гідрування моноолефінів практично не відбувається.

Патент США 4469911 розкриває спосіб олігомеризації ізобутену в присутності нерухливого шару катіонообмінної смоли при температурі в діапазоні від 30 °C до 60 °C і LHSV (годинної об'ємної швидкості рідини) від 2,5 до 12 година<sup>-1</sup>.

Патент США 5895830 описує підвищену вибірковість до димеру способу олігомеризації бутену із застосуванням каталізатора SPA (з нанесеною фосфорною кислотою) шляхом розведення подачі бутену важким насиченим потоком, що містить парафіни, які мають кількість атомів вуглеців щонайменше 8.

Патент США 5877372 розкриває димеризацію ізобутену в присутності ізооктанового розріджувача і трет-бутилового спирту (щонайменше 1 ваг. % і переважно від 5 до 15 ваг. %) над іонообмінною смолою типу сульфонові кислоти, такою як Amberlyst A-15, Dowex 50 або подібні, при температурах у діапазоні від 10° до 200 °C і тисках у діапазоні від 50 до 500 фунт/кв.дюйм надлишкового тиску. Припускають, що трет-бутиловий спирт поліпшує вибірковість утворення димеру та знижує утворення тримеру і більш високих олігомерів.

Патент США 6689927 описує низькотемпературний спосіб олігомеризації бутену, що має підвищену вибірковість до димеризації й підвищену вибірковість до переважного ізомеру 2,4,4-триметилпентену, викликані проведенням олігомеризації в присутності каталізатора SPA при температурі нижче 112 °C у присутності насиченого вуглеводневого розріджувача, що має кількість атомів вуглецю щонайменше 6.

Патент США 7220886 розкриває спосіб одержання пропілену з метатезису етилену та 2-бутену, у якому змішаний потік C4 спочатку обробляють для збагачення та відділення 2-бутену від 1-бутену та ізобутену і паралельної фракційної перегонки 2-бутену та ізобутену для забезпечення подачі 2-бутену до метатезису із етиленом. Крім того, змішаний потік C4 може оброблятися для видалення меркаптанів та дієнів перед збагаченням 2-бутеном.

Патент США 6686510 розкриває спосіб попередньої обробки подачі метатезису й утворення продукту ізобутену високої чистоти. Потік олефінів C4 вибірково гідрують для видалення дієнів і бутинів, а потім переганяють у реакційній ректифікаційній колоні, що включає каталізатор для гідроізомеризації бутену-1 у бутен-2.

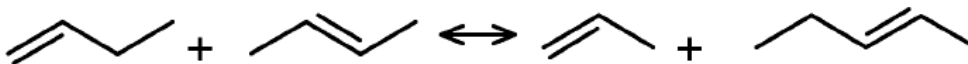
Міжнародна заявка на патент WO 2005-110951 описує спосіб одержання пропілену шляхом метатезису н-бутенів, одержаних шляхом скелетної ізомеризації ізобутену, одержаного із трет-бутанолу шляхом дегідратації.

Реакція метатезису (со-метатезису) між етиленом і бутеном-2 дозволяє одержувати пропілен з н-бутенів. Однак у реакції метатезису повинна бути мінімізована присутність ізобутену, оскільки ізобутен приводить у результаті до більш важких вуглеводнів і, отже, до втрати потенційного бутену-2, який може дати більше пропілену. Далі показані різні реакції метатезису:

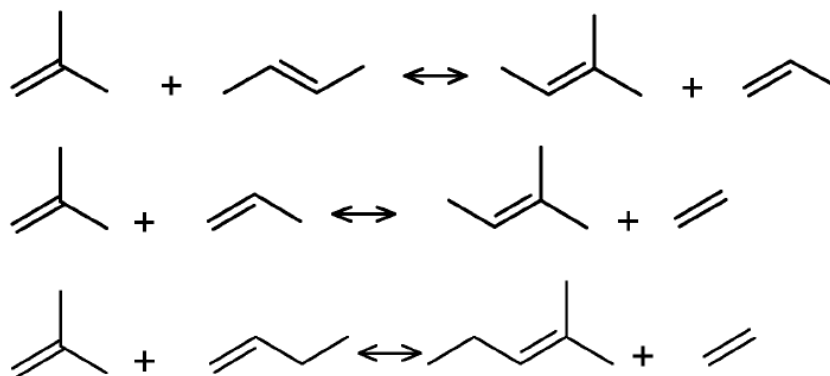
Со-метатезис



Автометатезис



Утворення важких фракцій при метатезисі в присутності ізобутену



Каталізатори на основі вольфраму є одними з найбільш переважних каталізаторів, застосовуваних в промисловості. Зокрема, патент США 4575575 і Journal of Molecular Catalysis, Vol. 28, p. 117 (1985) описують реакцію метатезису між етиленом і 2-бутеном при 330 °С над оксидовольфрамовим каталізатором, нанесеним на підкладку діоксиду кремнію, при цьому перетворення бутену становить тільки 31 %, тоді як при використанні оксиду магнію в якості со-кatalізатора, перетворення збільшується до 67 %. Крім того, патент США 4754098 повідомляє, що для реакції метатезису при 330 °С застосування оксиду магнію, нанесеного на γ-оксид алюмінію, збільшує перетворення бутену до 75 %. У патенті США 4684760 також повідомляється, що може бути використана більш низька температура 270 °С (перетворення бутену підтримують при 74 %), коли на γ-оксид алюмінію нанесені, і оксид магнію, і гідрооксид літію.

Було запропоновано кілька способів видалення ізобутену за потоком реактора для метатезису. Перший спосіб являє собою перетворення ізобутену на метил-трет-бутиловий ефір або етил-трет-бутиловий ефір реакцією з метанолом або етанолом відповідно, над каталізаторами кислотного типу. Ефіри можуть застосовуватися в якості компонентів палива. Другий спосіб являє собою перетворення ізобутену на олігомери над каталізаторами кислотного типу. Олігомери, головним чином ізооктени та ізодецени, можуть бути використані в якості компонента палива, або в такому виді, або після гідратування. Третій спосіб являє собою каталітичну гідратацію ізобутену в третинний бутиловий спирт над каталізатором кислотного типу. Четвертий спосіб являє собою перегонку фракції C4 в установці для надчистої ректифікації. Оскільки точки кипіння ізобутену та 1-бутену дуже близькі, це може бути здійснене в каталітичній ректифікаційній колоні, яка безперервно перетворює 1-бутен на 2-бутен над каталізатором, останній при цьому значно важче, ніж ізобутен і переходить у нижню частину ректифікаційної колоні. У переважному способі ізобутен видаляють каталітичною перегонкою, яка поєднує гідроізомеризацію й надчистку ректифікацію. Гідроізомеризація перетворює 1-бутен на 2-бутен, а надчистка ректифікація видаляє ізобутен, залишаючи відносно чистий потік 2-бутену. Перевага перетворення 1-бутену на 2-бутен у цій системі в тому, що точка кипіння 2-бутену (1 °С для транс-ізомеру, 4 °С для цис-ізомеру) від точки кипіння ізобутилену (-7 °С) перебуває далі, ніж точка кипіння 1-бутену (-6 °С), таким чином, виконання видалення ізобутену за допомогою надчистої ректифікації простіше й дешевше та позбавляє від втрати верхнього погону 1-бутену з ізобутиленом. Каталізатор ізомеризації, поміщений у ректифікаційну колону, може бути будь-яким каталізатором, що має ізомеризаційну активність при типових умовах ректифікаційної колоні. Переважними каталізаторами є каталізатори, що містять палладій, які, як відомо, ізомеризують моноолефіни в присутності невеликих кількостей водню. Часто в той же час сліди діолефінів можуть бути перетворені на моноолефіни в присутності водню.

Було виявлено, що дегідратація ізобутанолу й скелетна ізомеризація ізобутильної частини ізобутанолу можуть проводитися одночасно та, що одержана в результаті суміш ізобутену й н-бутенів, факультативно очищена від ізобутену так, що н-бутени, які залишилися можуть бути ефективно використані в метатезисі з етиленом або в автометатезисі з одержанням пропілену.

Також частиною даного винаходу є те, що у випадку, якщо збагачену ізобутеном фракцію одержують за допомогою перегонки, то ця ізобутенова фракція може бути далі перетворена на н-бутени рециркулюванням її через реактор для одночасних дегідратації/ізомеризації.

Як приклад, було виявлено, що для одночасних дегідратації й скелетної ізомеризації ізобутанолу мають багато переваг кристалічні силікати із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що мають Si/Al більше 10,

або деалюмінований кристалічний силікат із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що має Si/Al більше 10,

або модифікований фосфором кристалічний силікат із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що має Si/Al більше 10,

5 або молекулярні сита кремній-алюмінійфосфатного типу із групи AEL

або силікатовані, цирконовані, титановані або фторовані оксиди алюмінію.

Зазначена дегідратація може проводитися з WHSV (середньогодинна швидкість подачі сировини = відношення швидкості потоку подачі (грам/година) до маси каталізатора) щонайменше 1 година<sup>-1</sup>, при температурі від 200 до 600 °C та із застосуванням складу ізобутанол-розріджувач з від 30 до 100 % ізобутанолу при загальному робочому тиску від 0,05 до 1,0 МПа.

Як приклад, у дегідратації/ізомеризації ізобутанолу на фер'єриті, що має співвідношення Si/Al від 10 до 90 і з WHSV щонайменше 2 година<sup>-1</sup> з одержанням н-бутенів крім ізобутену, перетворення ізобутанолу становить щонайменше 98 % і часто 99 %, вихід бутенів (ізо- та н-бутенів) вигідно становить щонайменше 90 %, вибірковість до н-бутенів становить між 5 % і термодинамічною рівновагою за даних умов реакції.

Перетворенням ізобутанолу є відношення (ізобутанол, введений в реактор - ізобутанол, що виходить із реактора)/ (ізобутанол, введений у реактор).

Виходом н-бутенів є відношення, за атомами вуглецю, (н-бутени, що виходять із реактора)/ (ізобутанол, уведений у реактор).

Вибірковістю до н-бутенів є відношення, за атомами вуглецю, (н-бутени, що виходять із реактора)/ (ізобутанол, який прореагував у реакторі).

Однчасні дегідратація/ізомеризація ізобутанолу дають у результаті суміш н-бутенів (бут-1-ену й бут-2-ену) та ізобутену. Згідно із даним винаходом, часто одержують сполуку, близьку до термодинамічної рівноваги при збереженні високого виходу всіх бутенів. Термодинамічна рівновага для н-бутенів варіюється від 50 до 65 % і для ізобутену від 35 до 50 % залежно від робочих умов. Важлива перевага даного винаходу є в тому, що сполука схожа зі сполукою рафінаду I погону C4, отриманого з апарата парового крекінгу нафти. Рафінат I одержують видаленням бутадієну із сирого погону C4, отриманого з апарату парового крекінгу нафти. Типовими сполуками є: 35-45 % ізобутену, 3-15 % бутанів та 52-40 %, що залишилися - н-бутенів. Зазначений продукт із одночасних дегідратації/ізомеризації може легко замінити застосування рафінаду I на існуючих нафтохімічних заводах. Результатом є те, що може бути мінімізоване вкладення капіталу та, що похідні з такої суміші ізобутену/н-бутенів, у результаті можуть бути одержані з поновлюваних ресурсів замість викопних ресурсів просто шляхом заміни викопаного рафінаду I на продукт даного винаходу.

Європейський патент 2090561 A1 описує дегідратацію спирту на кристалічних силікатах з одержанням відповідного олефіну. Згадуються етанол, пропанол, бутанол і фенілетанол. У прикладах використовується тільки етанол. Нічого не згадується про ізобутанол та його ізомеризації.

Короткий опис винаходу

Даний винахід стосується способу одержання пропілену, у якому на першому етапі ізобутанол піддають одночасним дегідратації та скелетній ізомеризації для одержання, головним чином, відповідних олефінів, що мають таку ж кількість атомів вуглецю, і по суті, які включають суміш н-бутенів та ізобутену, і на другому етапі н-бутени піддають метатезису, зазначений спосіб включає етапи, на яких:

а) вводять в реактор потік (A), що включає ізобутанол, факультативно воду, факультативно інертний компонент,

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

с) уловлюють з зазначеного реактора потік (B), видаляють воду, інертний компонент, за наявності, і непрореагований ізобутанол, за наявності, для одержання суміші н-бутенів та ізобутену,

д) фракціонують зазначену суміш для одержання потоку н-бутенів (N) і для видалення основної частини ізобутену, факультативно рециркульованого з потоком (A) у реактор для дегідратації/ізомеризації з етапу б),

е) направляють потік (N) у реактор для метатезису та приводять у контакт потік (N) з каталізатором у зазначеному реакторі для метатезису, факультативно в присутності етилену, при умовах, ефективних для одержання пропілену,

f) уловлюють із зазначеного реактора для метатезису потік (P), що включає, головним чином, пропілен, непрореаговані н-бутени, важкі фракції, факультативно непрореагований етилен,

g) фракціонують потік (P) для вловлювання пропілену й факультативно рециркулюють непрореаговані н-бутени та непрореагований етилен у реактор для метатезису.

У першому варіанті здійснення WHSV ізобутанолу становить щонайменше 1 година<sup>-1</sup> і каталізатор у реакторі для дегідратації/ізомеризації здатний здійснювати одночасно дегідратацію та скелетну ізомеризацію бутену.

У другому варіанті здійснення, яким би не був WHSV ізобутанолу, температура перебуває в діапазоні від 200 °C до 600 °C і каталізатор у реакторі для дегідратації/ізомеризації здатний здійснювати одночасно дегідратацію та скелетну ізомеризацію бутену.

Переважаю каталізатор дегідратації/ізомеризації є кристалічним силікатом із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що має Si/Al більше 10,

або деалюмініваним кристалічним силікатом із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що має Si/Al більше 10,

або модифікованим фосфором кристалічним силікатом із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що має Si/Al більше 10,

або кремній-алюмінійфосфатним молекулярним ситом із групи AEL,

або силікатованим, цирконованим, або титанованим, або фторованим оксидом алюмінію.

Не буде виходити за рамки даного винаходу, якщо вихідна сировина для одержання ізобутанолу містить один або декілька інших спиртів C<sub>4</sub>, таких як 2-бутанол, третинний бутанол та н-бутанол. Переважаю ізобутанол є основним компонентом серед спиртів у вихідній сировині, це означає, що співвідношення ізобутанолу до всіх спиртів C<sub>4</sub> у вихідній сировині становить приблизно 42 % або вище. Більш переважно попереднє співвідношення дорівнює 70 % або більше та переважно 80 % або більше. Зрозуміло, якщо частка ізобутанолу занадто низька, даний винахід становить малий інтерес, оскільки дегідратацію тоді краще проводити без наявності скелетної ізомеризації і є безліч каталізаторів у відомому рівні техніки, здатних дегідратувати ізобутанол, 2-бутанол і н-бутанол для одержання відповідних бутенів. Дегідратація третинного бутанолу до ізобутену з наступною скелетною ізомеризацією щонайменше частини третинного бутанолу описана в міжнародній заявці WO 2005110951.

У конкретному варіанті здійснення суміш н-бутенів та ізобутену фракціонують на потік, багатий ізобутеном і потік, багатий н-бутенами або ізобутен вибірково перетворюють на легко відокремлюваний продукт (ізооктени, ізододецени, трет-бутанол, MTBE або ETBE (етилтретбутилефір)). Потік, багатий ізобутеном, може рециркулюватися повторно в реакторі для одночасних дегідратації/ізомеризації для одержання більшої кількості н-бутенів.

н-Бутени надходять у реактор для метатезису, де їх перетворюють на пропілен шляхом автомататезису або їх направляють у реактор для метатезису, де їх перетворюють у присутності доданого етилену в пропілен.

У конкретному варіанті здійснення потік н-бутенів (N) з етапу d) включає менше 10 ваг. % ізобутену й переважно менше 5 ваг. %.

У конкретному варіанті здійснення у фракціонуванні етапу d) ізобутен видаляють вибірковою олігомеризацією ізобутену. Зазначена олігомеризація утворює переважно, головним чином, ізооктени та ізододецени.

У конкретному варіанті здійснення у фракціонуванні етапу d) ізобутен видаляють вибірковою етерифікацією з метанолом або етанолом.

У конкретному варіанті здійснення у фракціонуванні етапу d) ізобутен видаляють вибірковою гідратацією в трет-бутанол. Факультативно зазначений трет-бутанол рециркулюють у реактор для дегідратації/ізомеризації з етапу b).

У конкретному варіанті здійснення метатезис здійснюють як автомататезис тільки з бутенами в якості вихідної сировини.

У конкретному варіанті здійснення потік н-бутенів (N), уловлюваний на етапі d), направляють у блок ізомеризації для одержання потоку н-бутенів, що має знижений вміст 1-бутену й підвищений вміст 2-бутену, потім згаданий потік надходить у реактор для метатезису.

У конкретному варіанті здійснення фракціонування етапу d) здійснюють за допомогою каталітичної ректифікаційної колони, де значна частина 1-бутену ізомеризується в 2-бутен, ізобутен уловлюють у якості верхнього погону, а 2-бутен уловлюють у нижній частині зазначеної колони. Переважаю ізобутен рециркулюють у реактор для дегідратації/ізомеризації з етапу b).

У конкретному варіанті здійснення метатезис проводять додаванням етилену до бутенів. Переважаю бутени є, головним чином, 2-бутеном.

Докладний опис винаходу

Відносно потоку (А), ізобутанол може зазнати одночасні дегідратацію та скелетну ізомеризацію окремо або в суміші з інертним середовищем. Інертний компонент є будь-яким компонентом за умови, що він практично не перетворюється на каталізаторі. Оскільки етап дегідратації є ендотермічним, інертний компонент може застосовуватися в якості енергоносія.

Інертний компонент дозволяє знижувати парціальний тиск ізобутанолу та інших проміжних продуктів реакції і, тому, буде пригнічувати вторинні реакції, такі як оліго/полімеризацію. Інертний компонент може бути обраний з води, азоту, водню,  $\text{CO}_2$  і насичених вуглеводнів. Може бути так, що деяка кількість інертних компонентів вже присутня в ізобутанолі, оскільки вони були використані або отримані в якості побічних продуктів при одержанні ізобутанолу.

Прикладами інертних компонентів, які можуть уже бути присутнім в ізобутанолі, є вода та  $\text{CO}_2$ . Інертний компонент може бути обраний з насичених вуглеводнів, що мають до 10 атомів вуглецю, нафтоєвих вуглеводнів. Переважно це насичений вуглеводень або суміш насичених вуглеводнів, що мають від 3 до 7 атомів вуглецю, більш переважно, що мають від 4 до 6 атомів вуглецю й переважно це пентан. Прикладом інертного компонента може бути будь-яка окрема насичена сполука, синтетична суміш окремих насичених сполук, а також деякі врівноважені потоки нафтопереробного заводу, такі як чистий лігроїн, бутани і т.д. Переважно інертний компонент є насиченим вуглеводнем, що має від 3 до 6 атомів вуглецю, і є переважно пентаном. Масові частки відповідно ізобутанолу та інертного компонента дорівнюють, наприклад, 30-100/70-0 (при загальному 100). Потік (А) може бути рідким або газоподібним.

Відносно реактора для одночасних дегідратації/ізомеризації, він може бути реактором з нерухливим шаром, реактором з рухливим шаром або реактором із псевдорозрідженим шаром. Типовий реактор із псевдорозрідженим шаром являє собою реактор типу FCC (крекінгу із псевдорозрідженим каталізатором), застосовуваного для крекінгу на псевдорозрідженому шарі каталізатора на нафтопереробному заводі. Типовий реактор з рухливим шаром являє собою тип реактора для безперервного каталітичного риформінгу. Одночасні дегідратація/ізомеризація можуть проводитися безперервно в конфігурації реактора з нерухливим шаром із застосуванням пари паралельних змінно-циклічних реакторів. Було знайдено, що різні переважні каталізatori даного винаходу проявляють високу стабільність. Це дає можливість виконувати спосіб дегідратації безперервно у двох паралельних змінно-циклічних реакторах, при цьому, коли один реактор працює, інший реактор проходить регенерацію каталізатора. Каталізатор даного винаходу також може бути регенований кілька раз.

Одночасні дегідратація/ізомеризація можуть виконуватися безперервно в реакторі з рухливим шаром, у якому каталізатор циркулює із зони реакції в зону регенерації та в зворотному напрямку з часом перебуванням каталізатора в зоні реакції щонайменше 12 годин. У кожній зоні каталізатор поводить, по суті, як у реакторі з нерухливим шаром, але каталізатор повільно рухається, під дією сили тяжіння або пневматично через відповідну зону. Застосування реакції в рухливому шарі дозволяє досягати безперервної дії, уникаючи переведення вихідної сировини та газу для регенерації від одного реактора до іншого. Зона реакції безперервно приймає вихідну сировину, тоді як зона регенерації безперервно приймає газ для регенерації.

Одночасні дегідратація/ізомеризація можуть виконуватися безперервно в реакторі із псевдорозрідженим шаром, у якому каталізатор циркулює із зони реакції в зону регенерації та в зворотному напрямку з часом перебування каталізатора в зоні реакції менше 12 годин. У кожній зоні каталізатор перебуває в псевдорозрідженому стані й проявляє таку форму та розмір, що він залишається псевдорозрідженим у потоці вихідної сировини та продуктів реакції або газу для регенерації. Застосування реактора із псевдорозрідженим шаром дозволяє регенерувати дуже швидко дезактивовані каталізatori регенерацією в зоні регенерації.

Відносно тиску для одночасних дегідратації/ізомеризації, можливий будь-який тиск, але легше та економічно доцільніше працювати при помірному тиску. Як приклад, тиск реактора перебуває в діапазоні 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 переважно 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).

Відносно температури для одночасних дегідратації/ізомеризації, та першого варіанта здійснення, вона перебуває в діапазоні від 200 °C до 600 °C, переважно від 250 °C до 500 °C, більш переважно від 300 °C до 450 °C. Відносно температури й другого варіанта здійснення, вона перебуває в діапазоні від 200 °C до 600 °C, переважно від 250 °C до 500 °C, більш переважно від 300 °C до 450 °C.

Ці температури реакції стосуються, по суті, середньої температури шару каталізатора. Дегідратація ізобутанолу є ендотермічною реакцією та вимагає впливу тепла реакції, щоб підтримувати активність каталізатора досить високою і зрушувати термодинамічну рівновагу дегідратації до досить високих рівнів перетворення.

У випадку реакторів із псевдорозрідженим шаром: (i) для стаціонарних псевдорозріджених шарів без циркуляції каталізатора температура реакції, по суті, однорідна по всьому шару каталізатора; (ii) у випадку циркулюючих псевдорозріджених шарів, де каталізатор циркулює між секцією реакції перетворення та секцією регенерації каталізатора, залежно від ступеня зворотного змішування каталізатора, температура шару каталізатора наближається до однорідних умов (багато зворотних змішувань) або наближається до умов пробкової течії (практично відсутнє зворотне змішування) і, отже, у міру проходження перетворення буде встановлюватися температурний профіль, що знижується.

У випадку реакторів з нерухливим шаром або з рухливим шаром у міру проходження перетворення ізобутанолу буде встановлюватися температурний профіль, що знижується. Щоб компенсувати спад температури й, отже, зниження активності каталізатора, або наблизитися до термодинамічної рівноваги, тепло реакції може вводитися шляхом застосування декількох шарів каталізатора послідовно із проміжним нагрівачем продуктів реакції з першого шару до більш високих температур і введенням теплих потоків у другий шар каталізатора і т.д. При використанні реакторів з нерухливим шаром може застосовуватися багатотрубчатий реактор, у якому каталізатор завантажують у трубки малого діаметра, які встановлені в корпус реактора. З боку корпусу вводять нагрівальне середовище, що забезпечує необхідне тепло реакції шляхом теплопередачі через стінку трубок реактора до каталізатора.

Відносно WHSV ізобутанолу для одночасних дегідратації/ізомеризації, і першого варіанта здійснення, вона варіює в діапазоні переважно від 1 до 30 година<sup>-1</sup>, переважно від 2 до 21 година<sup>-1</sup>, більш переважно від 7 до 12 година<sup>-1</sup>. Відносно другого варіанта здійснення, вона варіює в діапазоні переважно від 1 до 30 година<sup>-1</sup>, більш переважно від 2 до 21 година<sup>-1</sup>, переважно від 5 до 15 година<sup>-1</sup>, більш переважно від 7 до 12 година<sup>-1</sup>.

Відносно потоку (B) з одночасних дегідратації/ізомеризації, він містить, по суті, воду, олефін, інертний компонент (якщо присутній) та непрореагований ізобутанол. Зазначеного непрореагованого ізобутанолу передбачається настільки мало, наскільки це можливо. Олефін уловлюють звичайними способами фракціонування. Переважно інертний компонент, якщо він присутній, рециркулюють у потік (A), а також непрореагований ізобутанол, якщо він присутній. Непрореагований ізобутанол, якщо він присутній, рециркулюють у реактор у потоці (A).

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

Відносно каталізатора для одночасних дегідратації/ізомеризації, переважно він представляє кристалічний силікат із 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, Theta-1, NU-10),

або деалюмінований кристалічний силікат із 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, Theta-1, NU-10),

або модифікований фосфором кристалічний силікат із 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, Theta-1, NU-10),

або кремній-алюмінійфосфатне молекулярне сито із групи AEL (SAPO-11), або силікатований, цирконований, або титанований, або фторований оксид алюмінію.

Кращий каталізатор являє собою кристалічний силікат із групи FER або MFI, що має Si/Al більше 10,

або деалюмінований кристалічний силікат із групи FER або MFI, що має Si/Al більше 10, або модифікований фосфором кристалічний силікат із групи FER або MFI, що має Si/Al більше 10.

Відносно кристалічного силікату структури FER (фер'єрит, FU-9, ZSM-35), він може бути розшарованим попередником, який стає FER при прожарюванні.

Відношення Si/Al кристалічного силікату переважно вище 10.

Кристалічний силікат є таким, у якого співвідношення Si/Al варіює в діапазоні більш переважно від 10 до 500, переважно від 12 до 250, більш переважно від 15 до 150.

Кислотність каталізатора може бути визначена за кількістю аміаку, що залишився на каталізаторі після контакту каталізатора з аміаком, 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.

Кристалічний силікат можна піддати різним обробкам перед застосуванням у дегідратації, включаючи іонний обмін, модифікацію металами (у необмежуючому способі лужними, лужноземельними, перехідними або рідкісноземельними елементами), пасивуванні зовнішньої поверхні, модифікацію Р-сполуками, обробку парою, обробку кислотою, або інші способи деалюмінівання, або їх комбінація.

У конкретному варіанті здійснення кристалічний силікат обробляють парою для видалення алюмінію з каркаса кристалічного силікату. Обробку парою проводять при підвищеній температурі, переважно в діапазоні від 425 до 870 °С, більш переважно в діапазоні від 540 до 815 °С і при атмосферному тиску та при парціальному тиску води від 13 до 200 кПа. Переважно обробку парою проводять в атмосфері, що містить від 5 до 100 об'єм. % пари. Атмосфера пари переважно містить від 5 до 100 об'єм. % пари й від 0 до 95 об'єм. % інертного газу, переважно азоту. Обробку парою переважно проводять протягом від 1 до 200 годин, більш переважно від 4 годин до 10 годин. Як відзначалося вище, обробка парою спрямована до зниження кількості тетраедричного алюмінію в каркасі кристалічного силікату, шляхом утворення оксиду алюмінію.

У більш конкретному варіанті здійснення кристалічний силікат деалюмініують нагріванням каталізатора в парі для видалення алюмінію з каркаса кристалічного силікату й екстрагуванням алюмінію з каталізатора приведенням в контакт каталізатора з комплексоутворювальним агентом для алюмінію для видалення з пор каркаса оксиду алюмінію, осажденного в них під час етапу обробки парою, для збільшення, таким чином, атомного співвідношення кремній/алюміній каталізатора. Відповідно до даного винаходу комерційно доступний кристалічний силікат модифікують способом обробки парою, який знижує кількість тетраедричного алюмінію в каркасі кристалічного силікату й перетворює атоми алюмінію на октаедричний алюміній у вигляді аморфного оксиду алюмінію. Хоча на етапі обробки парою атоми алюмінію хімічно видаляються з каркаса кристалічного силікату з утворенням часток оксиду алюмінію, ці частки викликають часткове засмічення пор або каналів у каркасі. Це може сповільнювати спосіб дегідратації даного винаходу. Відповідно, після етапу обробки парою кристалічний силікат піддають етапу екстракції, на якому аморфний оксид алюмінію видаляють із пор і об'єм мікропор, щонайменше, частково відновлюється. Фізичне видалення на етапі вилуговування аморфного оксиду алюмінію з пор шляхом утворення водорозчинного комплексу алюмінію створює загальний ефект деалюмінівання кристалічного силікату. Отже, видаленням алюмінію з каркаса кристалічного силікату й наступного видалення утвореного звідси оксиду алюмінію з пор, цілями способу є досягнення практично рівномірного деалюмінівання по всій поверхні пор каталізатора. Це знижує кислотність каталізатора. В ідеальному випадку зниження кислотності відбувається практично рівномірно по порах, утворених у каркасі кристалічного силікату. Після обробки парою проводять процес екстракції, щоб деалюмініувати каталізатор вилуговуванням. Алюміній переважно екстрагують із кристалічного силікату комплексоутворювальним агентом, який направлений утворити розчинний комплекс з оксидом алюмінію. Комплексоутворювальний агент переважно перебуває в водному розчині. Комплексоутворювальний агент може включати органічну кислоту, таку як лимонна кислота, мурашина кислота, щавлева кислота, винна кислота, малінова кислота, янтарна кислота, глутарова кислота, адипінова кислота, малеїнова кислота, фталева кислота, ізофталева кислота, фумарова кислота, нітрлотриоцтова кислота, гідроксietилендіамінтриоцтова кислота, етилендіамінтетраоцтова кислота, трихлороцтова кислота, трифтороцтова кислота, або сіль такої кислоти (наприклад, натрієва сіль), або суміш двох або більше таких кислот або солей. Комплексоутворювальний агент може включати неорганічну кислоту, таку як азотна кислота, галоїдні кислоти, сірчана кислота, фосфорна кислота, або солі таких кислот, або суміш таких кислот. Комплексоутворювальний агент може також включати суміш таких органічних і неорганічних кислот або їх відповідних солей. Комплексоутворювальний агент для алюмінію переважно утворює водорозчинний комплекс із алюмінієм, і, зокрема, видаляє оксид алюмінію, утворений під час етапу обробки парою, із кристалічного силікату.

Після етапу вилуговування алюмінію кристалічний силікат потім може бути промитий, наприклад, дистильованою водою, і потім висушений, переважно при підвищеній температурі, наприклад, близько 110 °С.

Крім того, якщо при одержанні каталізаторів даного винаходу були застосовані лужні або лужноземельні метали, молекулярне сито може бути піддане етапу іонного обміну. Звичайно іонний обмін проводять у водних розчинах із застосуванням солей амонію або неорганічних кислот.

Після етапу деалюмінювання каталізатор потім випалюють, наприклад, при температурі від 400 до 800 °C при атмосферному тиску протягом від 1 до 10 годин.

Іншим придатним каталізатором для даного способу є кремній-алюмінійфосфатні молекулярні сита із групи AEL з типовим прикладом молекулярного сита SAPO-11. Молекулярне сито SAPO-11 засноване на ALPO-11, що має, по суті, співвідношення Al/P 1 атом/атом. Під час синтезу додають кремнієвий попередник, а введення кремнію в каркас ALPO приводить до кислотного центру на поверхні мікропор сита з 10-членним кільцем. Вміст кремнію варіює в діапазоні від 0,1 до 10 атом% (Al+P + Si становить 100).

В іншому конкретному варіанті здійснення кристалічний силікат або кремній-алюмінійфосфатне молекулярне сито змішують із зв'язуючим, переважно неорганічним зв'язуючим, і надають бажану форму, наприклад, гранули. Зв'язуюче обирають так, щоб воно було стійким до температури й інших умов, застосовуваним у способі дегідратації по даному винаходу. Зв'язуючим є неорганічний матеріал, обраний із глини, оксиду кремнію, силікатів металів, оксидів металів, таких як  $ZrO_2$  і/або металів або гелів, що містять суміші оксиду кремнію і оксидів металів. Якщо зв'язуюче, застосовуване в сполучі із кристалічним силікатом, само по собі каталітично активно, це може змінити перетворення та/або вибірковість каталізатора. Неактивні матеріали для зв'язуючого можуть відповідно використані в якості розріджувачів для контролю ступеня перетворення, так, щоб продукти могли одержувати економічно та у належному порядку без застосування інших засобів контролю швидкості реакції. Бажано забезпечити каталізатор, що має високу стійкість до дроблення. Це пов'язано з тим, що в комерційному застосуванні бажано запобігти руйнуванню каталізатора в порошкоподібні матеріали. Такі глиняні або оксидні зв'язуючі звичайно застосовувалися тільки з метою поліпшення стійкості каталізатора до дроблення. Особливо переважне зв'язуюче для каталізатора даного винаходу включає оксид кремнію. Відносні частки тонкоподрібненого кристалічного силікатного матеріалу й неорганічної оксидної матриці зв'язуючого можуть широко варіюватися. Типовий вміст зв'язуючого варіює в діапазоні від 5 до 95 % по масі, більш типово від 20 до 75 % по масі на основі маси композитного каталізатора. Така суміш кристалічного силікату й неорганічного оксидного зв'язуючого називається складеним кристалічним силікатом. При змішуванні каталізатора із зв'язуючим, каталізатор може бути сформований у гранули, екструдований в інші форми або сформований у сфери або в порошок, одержаний розпилювальним сушінням. Звичайно зв'язуюче й кристалічний силікат змішують разом за допомогою процесу перемішування. У такому процесі зв'язуюче, наприклад, оксид кремнію, у вигляді гелю змішують із кристалічним силікатним матеріалом і отриману суміш екструдують у бажану форму, наприклад, циліндричні або багатопелюсткові стрижні. Сферичні форми можуть бути виготовлені в обертових грануляторах або способом масляної краплі. Малі сфери далі можуть бути виготовлені розпилювальним сушінням суспензії каталізатор-зв'язуюче. Після цього сформульований кристалічний силікат прожарюють на повітрі або в інертному газі, зазвичай при температурі від 200 до 900 °C протягом від 1 до 48 годин.

Крім того, змішування каталізатора зі зв'язуючим може проводитися або до, або після етапів обробки паром і екстракції.

Іншим сімейством придатних каталізаторів для одночасних дегідратації та скелетної ізомеризації є оксиди алюмінію, модифіковані поверхневою обробкою кремнієм, цирконієм, титаном або фтором. Оксиди алюмінію звичайно характеризуються досить широким розподілом сили кислоти й наявністю кислотних центрів як Льюїсовського, так і Бренстедовського типу. Присутність широкого розподілу сили кислоти уможливорює каталіз декількох реакцій, кожна з яких вимагає різну силу кислоти. Це часто приводить до низької вибіркової до бажаного продукту. Нанесення кремнію, цирконію, титану або фтору на поверхню оксиду алюмінію дозволяє використовувати каталізатор значно більш вибірково. Для одержання каталізатора на основі оксиду алюмінію можуть бути використані підходящі комерційні оксиди алюмінію, переважно ета- або гамма-оксиди алюмінію, що мають площу поверхні від 10 до 500 м<sup>2</sup>/грам і вміст лугу менше 0,5 %. Каталізатор згідно із даним винаходом одержують додаванням від 0,05 до 10 % кремнію, цирконію або титану. Додавання цих металів може виконуватися під час приготування оксиду алюмінію або може бути додане до існуючого оксиду алюмінію, у підсумку вже активованого. Додавання металу під час приготування оксиду алюмінію може бути здійснене розчиненням попередника металу разом з попередником алюмінію перед осадженням кінцевого оксиду алюмінію або додаванням попередника металу до гелю гідроксиду алюмінію. Кращим способом є додавання попередників металу до сформованого оксиду алюмінію. Попередники металу розчиняють у придатному розчиннику, або водному, або органічному, і приводять у контакт із оксидом алюмінію за допомогою просочення по вологоємності, або вологим просочуванням, або приведенням у контакт із надлишком

розчиненої речовини протягом заданого часу з наступним видаленням надлишкової розчиненої речовини. Оксид алюмінію може також приводитися в контакт із парами попередника металу. Придатні попередники металу є галогенідами кремнію, цирконію або титану, оксигалогенами цирконію або титану; алкоксидами кремнію, цирконію або титану; оксалати або цитрати цирконію або титану або суміші вищезгаданих. Розчинник обирають відповідно до розчинності попередника металу. Приведення в контакт може проводитися при температурі від 0 °C до 500 °C, найбільше переважно від 10 °C до 200 °C. Після приведення в контакт оксид алюмінію згодом промивають, висушують і наприкінці прожарюють, щоб збільшити поверхневу реакцію між кремнієм, цирконієм або титаном і оксидом алюмінію й вилучити ліганди попередника металу. Застосування силікатованих, цирконованих, або титанованих, або фторованих оксидів алюмінію для одночасних дегідратації та скелетної ізомеризації ізобутанолу переважно виконують у присутності води. Масове співвідношення води до ізобутанолу перебуває в діапазоні від 1/25 до 3/1. Фторований оксид алюмінію відомий сам по собі та може бути одержаний згідно з відомим рівнем техніки.

Відносно застосування продукту з одночасних дегідратації/ізомеризації, суміш н-бутенів та ізобутену може замінити застосування рафінату І у нафтопереробних або нафтохімічних заводах. Фігура 1 показує основні галузі застосування н-бутенів та ізобутену. Найбільш типовим застосуванням такої суміші є перетворення, ізобутану, що міститься, на прості ефіри (МТВЕ і ЕТВЕ), на трет-бутиловий спирт (ТВА) або олігомери (наприклад ді/три-ізобутени), усі, що є компонентами палива. Вищі олігомери ізобутену можуть використовуватися для застосування в реактивному паливі/гасі. Ізобутен високої чистоти може далі бути одержаний розкладанням простих ефірів (зворотним крекінгом) або ТВА (дегідратацією). Ізобутен високої чистоти застосовують у виробництві бутилкаучуку, поліізобутену, метилметакрилату, ізопрену, вуглеводневих смол, трет-бутиламіну, алкілфенолів і трет-бутилмеркаптану.

н-Бутени, що не прореагували при одержанні простих ефірів або ТВА і практично не прореагували або прореагували тільки певною мірою при олігомеризації, мають застосування у виробництві вторинного бутилового спирту, продукту алкілювання (додавання ізобутану до бутенів), полімеризаційного бензину, оксо-спиртів і пропілену (метатезис із етиленом або автометатезис між бут-1-еном і бут-2-еном). За допомогою процесу надчійкої ректифікації, або екстракційної перегонки, або абсорбційного розділення бут-1-ен може бути виділений із суміші н-бутенів. Бут-1-ен застосовується в якості сомономеру для одержання поліетиленів, для полібут-1-ену та н-бутилмеркаптану. н-Бутени можуть також відділятися від ізобутену за допомогою процесу каталітичної перегонки. Вона залучає каталізатор ізомеризації, розташований у ректифікаційній колоні, і безперервно перетворює бут-1-ен на бут-2-ен, що є більш важким компонентом, ніж бут-1-ен. Таким чином одержують нижній продукт із високим вмістом бут-2-еном і верхній продукт з низьким вмістом бут-1-еном і високим вмістом ізобутеном. Нижній продукт може застосовуватися, як описано вище. Важливим застосуванням такого потоку з високим вмістом бут-2-еном є метатезис із етиленом для одержання пропілену. Якщо необхідний ізобутен високої чистоти, верхній продукт може бути далі підданий надчійкій ректифікації до практично чистого ізобутену та чистого бут-1-ену або ізобутен може бути виділений шляхом утворення простих ефірів або ТВА, які потім розкладають до чистого ізобутену.

Потік, з високим вмістом н-бутенів, може застосовуватися для одержання бутадієну шляхом дегідрування або окисного дегідрування.

Суміш ізобутену та бутенів може бути спрямована на каталітичний крекінг, який є вибіркоким стосовно легких олефінів у потоці, що виходить, спосіб при цьому включає приведення в контакт згаданого ізобутену та суміші бутенів з підходящим каталізатором з одержанням потоку, що виходить, із вмістом олефінів з більш низькою молекулярною масою, ніж у вихідній сировині. Зазначений каталізатор крекінгу може бути силікатом (типу MFI або MEL) або P-ZSM5.

Відносно одержання вихідної сировини для метатезису, переважно видаляти ізобутен перед метатезисом. Це можна здійснити вибіркоким хімічним перетворенням ізобутену або перегонкою. Вибірковими хімічними перетвореннями є: (i) олігомеризація, (ii) етерифікація або (iii) гідратація або їх комбінації. Отриманими продуктами відповідно є: (i) ізооктени для застосування в паливі, три-, тетра- або пентамери, головним чином, ізобутену для застосування в реактивному паливі або гасі; (ii) метил-трет-бутиловий ефір або етил-трет-бутиловий ефір; (iii) трет-бутанол. Олігомери згодом гідруються у відповідні парафіни. Трет-бутанол може потім рециркулюватися назад у блоки одночасних реакцій дегідратації/скелетної ізомеризації.

Переважним способом перегонки є каталітична перегонка, при якій 1-бутен безперервно перетворюється на 2-бутени, щоб оптимізувати вихід 2-бутенів і мінімізувати захоплення 1-

бутену з верхнім погоном ізобутену. Багатий ізобутеном верхній погін може бути рециркульований назад у блоки одночасних реакцій дегідратації/скелетної ізомеризації.

Відносно каталізатора метатезису, для проведення реакції диспропорціонування можуть бути придатні три типи металвмісних каталізаторів. Реакція со-метатезису етилену з бутеном-2 або автометатезису суміші 1-бутену й 2-бутену можуть бути каталізовані трьома оксидами металів, нанесеними на носії: оксидами молібдену (згодом у комбінації з кобальтом і ренієм), вольфраму або ренію.

Першим типом каталізатора є реній, нанесений на носій, що містить оксид алюмінію. Вміст ренію може бути від 0,5 до 15 ваг. %. Ренієвий каталізатор перед використанням піддають термообробці при температурі щонайменше 400 °C, переважно щонайменше при 500 °C. Факультативно каталізатор може бути активований перед використанням шляхом його обробки алкілборними, алкілалюмінієвими або алкілолов'яними сполуками. Оксид ренію наноситься на субстрат, що включає тугоплавкий оксид, який містить щонайменше оксид алюмінію, який і проявляє кислотну природу, такий як, наприклад, оксид алюмінію, оксиди кремнію-алюмінію або цеоліти.

У якості переважних прикладів каталізатори включають семиокис ренію, нанесений на гамма-оксид алюмінію, такий, як описано в патенті США 4795734. Вміст ренію може бути від 0,01 до 20 ваг. %, переважно від 1 до 15 ваг. %.

Каталізатори, що включають семиокис ренію, нанесений на оксид алюмінію, можуть також бути модифіковані додаванням оксиду металу. Згідно з патентом Франції 2709125 може бути додано від 0,01 до 30 ваг. % щонайменше одного оксиду металу із групи ніобію або танталу. Патент Франції 2740056 описує, що може бути додано від 0,01 до 10 % за вагою алюмінію сполуки формули  $(\text{RO})_q\text{AlR}'_r$ , де R являє собою алкільний радикал, що має від 1 до 40 атомів вуглецю, R' являє собою алкільний радикал, що має від 1 до 20 атомів вуглецю, а q і r рівні 1 або 2, при цьому  $q+r$  дорівнює 3.

Реакція метатезису над каталізаторами із семиокису ренію проводиться переважно в рідкій фазі, у відсутності кисневмісних сполук і води, та при температурі від 0 до 150 °C, переважно від 20 до 100 °C, під тиском щонайменше для підтримання реакційної суміші при температурі реакції в рідкому стані.

Другим типом каталізатора є вольфрам, нанесений на носій з оксиду кремнію. Вміст вольфраму може бути від 1 до 15 ваг. %. Каталізатор на основі вольфраму перед використанням піддають термообробці щонайменше при 300 °C, переважно щонайменше при 500 °C. Каталізатор далі може бути активований обробкою воднем, окисом вуглецю або етиленом.

Каталізатори на основі вольфраму переважно застосовують у комбінації із сокаталізатором. Приклади сокаталізаторів, застосовуваних у винаході, включають сполуки металів, що належать до групи Ia (лужні метали), груп IIa (лужноземельні метали), груп IIb і груп IIIa періодичної системи або комбінації останніх. Літій, натрій, калій, цезій, магній, кальцій, стронцій, барій, цинк, лантан та ітрій є кращими. Ці метали звичайно використовують у вигляді оксидів як таких або нанесених на носій або у вигляді змішаних оксидів. Прикладами останніх є гідроталцити, що є двошаровими гідроксидами алюмінію й магнію, і тверді розчини оксиду алюмінію та оксиду магнію, отримані прожарюванням відповідного гідроталциту. Оксиди, змішані оксиди, гідроксиди, подвійні гідроксиди, нітрати і ацетати металів можуть наноситися на носії, що мають більшу площу поверхні.

Патенти США 4575575, 4754098 і 4684760 описують, що оксид магнію застосовують, головним чином, у якості сокаталізатора. У кожному з патентів США 4575575, 4575575, 4754098, 4754098 і 488760 оксид магнію, що містить ініціатор, згадується як основний компонент.

Носієм для сокаталізатора є переважна сполука, що не має кислотності, тому що кислотні центри можуть ініціювати олігомеризацію олефінів. Переважні приклади носіїв для сокаталізаторів включають вуглець, основні цеоліти,  $\gamma$ -оксид алюмінію, оксид кремнію, лужноземельні або лужні силікати, алюмофосфати, діоксид цирконію та діоксид титану. Кількість оксиду металу сокаталізатора, нанесеного на носій, звичайно варіює в діапазоні від 0,01 до 40 ваг. %, і перебуває переважно в діапазоні від 0,1 до 20 ваг. %.

Сполука металу для одержання сокаталізатора може наноситися на носій різними способами. Попередниками металу може бути будь-яка сіль, як приклади, нітрати, галогеніди, оксигалогеніди або гідроксиди. Також у якості попередника можуть використовуватися алкокси- $(\text{RO})$  сполуки. Вихідний матеріал розчиняють у підходящому розчиннику, переважно у водному розчині, і просочують ним носій. Надлишок розчинника, якщо він присутній, потім випарюють досуха, і залишок прожарюють при температурі 300 °C або вище в атмосфері кисню.

Якщо носій одержують із солі металу або алкокси-попередників, може застосовуватися метод співосадження. Для цього солі металів або алкокси-сполуки, як носія, так і каталітично активного металу змішують і викликають одночасне осадження.

5 Форми сокатализатора можуть бути по суті будь-якою формою, такими як сферичні форми, циліндричні форми, екструдовані форми та гранули. Переважно, щоб форма часток була така, щоб сокатализатор міг бути легко змішаний з катализатором метатезису або міг бути встановлений над або під шаром катализатора, що містить катализатор метатезису.

У способі метатезису вагове співвідношення сокатализатора до катализатора метатезису переважно становить від 0,1 до 15, переважно від 1 до 8.

10 Не бажаючи бути прив'язаними до якої-небудь теорії, вважають, що сокатализатор за своєю основною природою проявляє два види активності: (i) ізомеризація альфа-олефінів на внутрішні олефіни, останнє приведе до реакції диспропорціонування з етиленом, бажаним більш коротким альфа-олефіном, а саме пропіленом, (ii) захоплення шкідливих для метатезису домішок, таких як будь-яка сполука, що має деяку кислотну природу, як  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і т.д.

15 Якщо катализатор метатезису та сокатализатор закладені в реактор потоку з нерухливим шаром, може бути завантажена фізична суміш катализатора метатезису та сокатализатора, як описано в Journal of Molecular Catalysis, Volume 28, page 117(1985), або шар сокатализатора може бути закладений зверху катализатора метатезису. Крім того, може використовуватися комбінація цих способів.

20 Третім типом катализатора є молібден, нанесений на носій з оксиду алюмінію або оксиду кремнію. Підходящі катализатори на основі оксиду молібдену розкриті в патентах США 3658927 і 4568788. Катализатор диспропорціонування в даному винаході одержують шляхом застосування щонайменше одного з молібдену, згодом у комбінації з кобальтом, або ренію, нанесеного на підкладку з неорганічного оксиду. Підкладка з неорганічного оксиду включає значну кількість оксиду кремнію або оксиду алюмінію. Синтетичні вогнетривкі оксиди включають оксид кремнію, оксид алюмінію, оксид кремнію-алюмінію, оксид кремнію-магнію, оксид кремнію-титану, оксид алюмінію-титану, оксид алюмінію-магнію, оксид бору-алюмінію-кремнію, оксид алюмінію-цирконію, оксид тора та оксид кремнію-титану-цирконію. Молібден, згодом у комбінації з кобальтом або ренієм, може наноситися на основу з неорганічного оксиду будь-яким традиційним способом, таким як просочення, сухе змішування, іонний обмін, співосадження. Наприклад, оксид алюмінію може бути просочений водним розчином, що містять солі молібдену, такі як гептамолібдат амонію або димолібдат амонію. Після нанесення молібдену на носій його прожарюють щонайменше при 300 °C і перед використанням у реакції метатезису він може бути активований приведенням у контакт із алкілборними, алкілалюмінієвими або алкілолов'яними сполуками. Сполука металу для одержання катализатора метатезису на основі молібдену, ренію або вольфраму може наноситися на носій різними способами. Попередниками металу можуть бути будь-які солі, наприклад, нітрати, галогеніди, оксигалогеніди або гідроксиди. У якості вихідного матеріалу також можуть використовуватися полікислоти, або ізополікислоти, або відповідна амонійна сіль полікислоти, або амонійна сіль ізополікислоти. У якості попередника також можуть використовуватися алкокси- (RO) сполуки. Вихідний матеріал розчиняють у підходящому розчиннику, переважно у водному розчині, і просочують ним носій. Надлишок розчинника, якщо він присутній, потім випарюють досуха, і залишок прожарюють при температурі 300 °C або вище в атмосфері кисню.

45 Якщо носій одержують із солі металу або алкокси-попередників, може використовуватися спосіб співосадження. Для цього солі металів або алкокси-сполуки, як носія, так і каталітично активного металу змішують і викликають одночасне осадження.

Носій звичайно формують у практично будь-яку форму, такі як сферичні форми, циліндричні форми, екструдовані форми й гранули. Розмір сформованих часток співвідноситься з типом реактора й звичайно варіює в діапазоні від 0,01 до 10 мм.

50 Активність катализатора метатезису звичайно знижується полярними сполуками, такими як волога, двоокис вуглецю, окис вуглецю, дієнові сполуки, сполуки сірки й азоту, спирти, альдегіди й карбоксильні сполуки. Відповідно, олефіни, використовувані в якості вихідної сировини, переважно повинні бути очищені від домішок. Такі домішки видаляють перегонкою, адсорбцією, екстракцією або промиванням. Інші матеріали, використовувані в способі, такі як газоподібний азот і газоподібний водень, які вводять у реактор, також необхідно ретельно очищувати. Для очищення реакторів від вологи, відновників (окси вуглецю, етилену або водню) і, отриманих у результаті, залишків від цього відновлення, часто необхідний азот.

Найбільш придатним для використання адсорбентом є  $\gamma$ -оксид алюмінію або активовані оксиди алюмінію, які особливо придатні для видалення полярних речовин, таких як вода, меркаптани, альдегіди й спирти. Також адсорбенти на основі оксиду магнію придатні для

видалення не тільки нейтральних полярних речовин, таких як вода та подібні, але також кислих речовин, таких як двоокис вуглецю, органічні кислоти й подібні. Також сполуки цеоліту, наприклад, молекулярне сито 4A, 5A, 13X і подібні, не тільки відмінно адсорбують нейтральні полярні речовини, такі як вода й подібні, але також дуже ефективні в адсорбуванні основних сполук внаслідок їхніх кислотних властивостей. Підходящі не обмежуючі приклади використовуюваного цеоліту належать до типу A, типу X, типу Y, типу USY, типу ZSM-5 і подібним.

Крім того, активність каталізатора метатезису може бути далі збільшена або стабілізована в присутності водню. Кількість водню в об'єднаній вихідній сировині олефінів (бутенів та етилену) переважно варіює в діапазоні від 0,1 до 10 об'єм. % і переважно від 0,2 до 5 об'єм. %.

Реакція метатезису може проводитися в рідкій фазі, газоподібній фазі й змішаній газорідній фазі, що визначається температурою й тиском реакції. Каталізатор на основі ренію працює переважно від 0 до 150 °C при тиску, що підтримує вихідну сировину в рідкому стані. Каталізатор на основі молібдену працює переважно від 100 до 250 °C у газовій фазі при тиску від 1 до 30 бар. Каталізатори на основі вольфраму працюють переважно від 150 до 400 °C при тиску від 5 до 35 бар. Метатезис може виконуватися безперервно в конфігурації реактора з нерухливим шаром із застосуванням пари паралельних змінно-циклічних реакторів за умови, що каталізатор проявляє достатню стабільність щонайменше 2 дні. Це дозволяє виконувати спосіб метатезису безперервно у двох паралельних змінно-циклічних реакторах, при цьому коли один реактор працює; інший реактор зазнає регенерації каталізатора. Якщо стабільність каталізатора менше, ніж приблизно 2 дні, метатезис може також виконуватися безперервно в реакторі з рухливим шаром, у якому каталізатор циркулює із зони реакції в зону регенерації й в зворотному напрямку із часом перебування каталізатора в зоні реакції щонайменше 5 годин. У кожній зоні каталізатор поводить себе практично як у реакторі з нерухливим шаром, але каталізатор повільно рухається, під дією сили тяжіння або пневматично через відповідну зону. Застосування реакції з рухливим шаром дозволяє здійснювати безперервну роботу без переспрямування вихідної сировини й газу для регенерації від одного реактора до іншого. Зона реакції одержує безперервно вихідну сировину, у той час як зона регенерації одержує безперервно газ для регенерації.

Метатезис може проводитися тільки із сумішшю н-бутенів і загальновідомий як автоматетезис. Продуктами є пропілен і пентени. Бажаний пропілен-продукт уловлюють, тоді як пентени можуть рециркулюватися назад у реакторний блок метатезису. Метатезис може також проводитися додаванням етилену до вихідної сировини н-бутенів, загальновідомий як со-метатезис. Молярне співвідношення етилену до н-бутенів переважно становить від 0,75 до 5, переважно від 1 до 2,5.

Відносно продуктів реакції метатезису потік, що виходить з реактора, містить непрореагований етилен, якщо він додавався в реакторний блок, і бутени, деяка кількість важких фракцій і цільовий продукт, пропілен. У деетанізаторі одержують верхній погон етилену, після водення, якщо використовували, і рециркулюють назад у реактор для метатезису. Нижній продукт далі розділяють у депропанізаторі, де відділений продукт є бажаним пропіленом. Нижній продукт зазвичай являє собою бутени й деяку кількість більш важких олефінів. Бутени можуть рециркулюватися назад у реактор для метатезису для подальшої реакції.

Фігура 2 показує зв'язок способу з проведенням олігомеризації для видалення ізобутену. Після одночасних дегідратації/скелетної ізомеризації відокремлюють воду продукту і суміш бутенів, що згодом містить деяку кількість важких фракцій, піддають олігомеризації. Потік олігомеризації, що виходить, містить олігомери, непрореаговані н-бутени та незначні кількості ізобутану, що не прореагував. Практично непрореаговані н-бутени очищають і спрявують у реактор для метатезису окремо або в суміші з етиленом. Потік реактора для метатезису, що виходить, фракціонують: етилен рециркулюють назад у реактор для метатезису; н-бутени, що залишилися, можуть також частково рециркулюватися, тоді як потік бутенів і важких фракцій, що видаляють, залишає петлю рециркуляції і одержують пропілен у якості бажаного продукту.

Фігура 3 показує зв'язок способу з виконанням етерифікації для видалення ізобутену. Після одночасних дегідратації/скелетної ізомеризації воду продукту відокремлюють і суміш бутенів, що згодом містить деяку кількість важких фракцій, піддають етерифікації змішуванням з метанолом або етанолом. Потік етерифікації, що виходить, містить прості ефіри, непрореаговані н-бутени та незначні кількості непрореагованого ізобутену. Практично непрореаговані н-бутени очищають і направляють у реактор для метатезису окремо або в суміші з етиленом. Потік реактора для метатезису, що виходить, фракціонують: етилен рециркулюють назад у реактор для метатезису; н-бутени, що залишилися, можуть також

частково рециркулюватися, тоді як потік бутенів і важких фракцій, що видаляють, залишає петлю рециркуляції та одержують пропілен у якості бажаного продукту.

Фігура 4 показує зв'язок способу з виконанням гідратації для видалення ізобутену. Після одночасних дегідратації/скелетної ізомеризації воду продукту відокремлюють і суміш бутенів, що згодом містить деяку кількість важких фракцій, піддають гідратації додаванням води. Потік гідратації, що виходить, містить трет-бутанол, непрореаговані н-бутени та незначні кількості ізобутану, що не прореагував. Практично непрореаговані н-бутени очищають і направляють у реактор для метатезису окремо або в суміші з етиленом. Потік реактора для метатезису, що виходить, фракціонують: етилен рециркулюють назад у реактор для метатезису; н-бутени, що залишилися, можуть також частково рециркулюватися, тоді як потік бутенів і важких фракцій, що видаляють, залишає петлю рециркуляції та одержують пропілен як бажаний продукт. Трет-бутанол може згодом рециркулюватися назад у секцію реактора одночасних дегідратації/скелетної ізомеризації, де він буде підданий одночасним дегідратації та скелетній ізомеризації.

Фігура 5 показує зв'язок способу з виконанням каталітичної перегонки для видалення ізобутену. Після одночасних дегідратації/скелетної ізомеризації воду продукту відокремлюють і суміш бутенів, що згодом містить деяку кількість важких фракцій, переганяють у каталітичній перегонці. Верхній погін каталітичної перегонки є потоком із високим вмістом ізобутену, а нижній продукт є потоком із високим вмістом 2-бутенів. Потік 2-бутенів очищають і направляють у реактор для метатезису окремо або в суміші з етиленом. Потік реактора для метатезису, що виходить, фракціонують: етилен рециркулюють назад у реактор для метатезису; н-бутени, що залишилися, можуть також частково рециркулюватися, тоді як потік бутенів і важких фракцій, що видаляють, залишає петлю рециркуляції та одержують пропілен як бажаний продукт. Потік із високим вмістом ізобутену верхнього погону може згодом рециркулюватися назад у секцію реактора одночасних дегідратації/скелетної ізомеризації, де він буде далі перетворений на н-бутени.

#### Приклади

##### Експериментальна частина

Реакторна трубка з нержавіючої сталі має внутрішній діаметр 10 мм. 10 мл каталізатора у вигляді гранул по 35-45 меш завантажують у трубчастий реактор. Порожні простори до й після каталізатора заповнюють гранулятом SiC по 2 мм. Температурний профіль контролюють за допомогою термopар, добре закріпленої усередині реактора. Температуру реактора піднімають зі швидкістю 60 °C/година до 550 °C на повітрі, витримують 2 години при 550 °C і потім продувають азотом. Потім азот замінюють вихідною сировиною при зазначених робочих умовах.

Каталітичні тести проводять у низхідному потоці, при 1,5 і 2,0 бар абсолютного тиску, у діапазоні температури 280-380 °C і зі середньогодинною об'ємною швидкістю (WHSV), що варіюється від 7 до 21 година<sup>-1</sup>.

Аналіз продуктів виконують із застосуванням потокової газової хроматографії.

##### Приклад 1 (згідно із даним винаходом)

Використаний в даному документі каталізатор є кристалічним силікатом структури FER. H-FER має Si/Al 33 у вигляді порошку. Каталізатор прожарюють на повітрі при 550 °C протягом 4 годин перед формуванням у гранули по 35-45 меш.

Суміш ізобутанол/вода, що має склад 95/5 ваг.%, обробили на каталізаторі при абсолютному тиску 2 бар, при температурах від 350 до 375 °C, і з об'ємною швидкістю ізобутанолу від 7 до 21 година<sup>-1</sup>.

При цьому наборі робочих умов перетворення ізобутанолу є практично повним, із вибірковістю до бутенів більше 95 ваг.%, і вибірковістю до ізобутену приблизно 41-43 %. Утворюються малі кількості сполук C<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Вихідна сировина	iButOH /H2O (95/5) ваг. %				
P (бар абсолютного тиску)	2	2	2	2	2
T(°C)	350,0	350,0	350,0	375,0	375,0
WHSV(H-1)	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
Збагачені киснем продукти на основі C (ваг. % 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 на основі C (ваг. % CH <sub>2</sub> ) - середнє					
Парафіни	1,0	0,4	0,2	0,4	0,4
C2=	0,8	0,5	0,3	0,7	0,4
C3=	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1
C4=	95,9	97,4	88,7	97,8	97,5
C5+ олеф	1,4	0,6	0,3	0,5	0,5
Дієни	0,4	0,2	0,0	0,1	0,1
Ароматичні вуглеводні	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Невідомі	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Вибірковість на основі C (ваг. % CH <sub>2</sub> ) - середнє					
Парафіни	1,0	0,4	0,2	0,4	0,4
C2=	0,8	0,5	0,3	0,7	0,4
C3=	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1
C4=	95,9	98,0	98,8	97,9	98,3
C5+ олеф	1,4	0,6	0,3	0,5	0,5
Дієни	0,4	0,2	0,0	0,1	0,1
Ароматичні вуглеводні	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Невідомі	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
C4= розподіл (ваг. % CH <sub>2</sub> )					
i-c4=	43,4	42,2	42,4	42,2	41,6
n-C4=	56,6	57,8	57,6	57,8	58,4
т-2-C4=	27,0	27,7	27,9	27,0	28,0
с-2-C4-	18,4	18,7	18,6	18,7	18,9
1-C4=	11,2	11,4	11,1	12,1	11,5

Порівняльний приклад 2:

Каталізатором є циліндричний гамма-оксид алюмінію сформульований від Sasol®.  
 5 Каталізатор має питому поверхню 182 м<sup>2</sup>/г і об'єм пор 0,481 мл/г. Домішки, які присутні на оксиді алюмінію в невеликій кількості, наведені нижче:

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

Суміш ізобутанол/вода, що має склад 95/5 ваг. %, обробили на каталізаторі при  
 10 абсолютному тиску 2 бар, при температурах від 350 до 380 °C, і з об'ємною швидкістю  
 ізобутанолу від 7 до 12 година<sup>-1</sup>.

У цьому наборі робочих умов перетворення ізобутанолу є практично повним, із вибірковістю  
 до бутенів більше 98 ваг. %, і вибірковістю до ізобутену приблизно 90-94 %. Таким чином, над  
 цим каталізатором одержують дуже малі кількості н-бутенів. Утворюються малі кількості сполук  
 C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

15

Вихідна сировина	i-ButOH /H2O (95/5) ваг. %			
P (бар абсолютного тиску)	2	2	2	2
T(°C)	380,0	350,0	350,0	325,0
WHSV (H-1)	12,4	7,4	12,4	7,4
Перетворення (ваг. % CH <sub>2</sub> )	99,98	99,96	99,93	99,85
Збагачені киснем продукти (ваг. % CH <sub>2</sub> ) - середнє				
Інші збагачені киснем продукти	0,0	0,0	0,0	0,0
Інший спирт	0,0	0,1	0,1	0,1
Вибірковість на основі C (ваг. % 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 вуглеводні	0,0	0,0	0,0	0,0
Невідомі	0,1	0,1	0,3	0,4
C <sub>4</sub> = розподіл (ваг. %)				
ic <sub>4</sub> =	90,2	92,5	92,7	94,0
т-2-C <sub>4</sub> =	3,0	1,8	1,4	1,2
с-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
п-с <sub>4</sub> =	9,8	7,5	7,3	6,0

Приклад 3 (згідно із даним винаходом)

- 5 Каталізатором є модифікований фосфором цеоліт (P-ZSM5), одержаний згідно з наступним приписом. Зразок цеоліту ZSM-5 (Si/Al=13) в H-формі обробляли парою при 550 °C протягом 6 годин в 100 % H<sub>2</sub>O. Оброблену парою тверду речовину привели в контакт із водним розчином H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85ваг. %) протягом 2 годин в умовах кип'ятіння зі зворотним холодильником (4 мл/1г цеоліту). Потім ввели 69,9 г CaCO<sub>3</sub> підтримуючи рН 2,52. Потім розчин висушували випарюванням протягом 3 днів при 80 °C. 750 г висушеного зразка екструдували з 401,5 г Bindzil
- 10 та 0,01 ваг. % добавок для екструзії. Екстудовану тверду речовину висушували при 110 °C протягом 16 годин і прожарювали при 600 °C протягом 10 годин.

Суміш ізобутанол/вода, що має склад 95/5 ваг. %, обробили на каталізаторі при 1,5 бар абсолютного тиску, при температурах від 280 до 350 °C, і з об'ємною швидкістю ізобутанолу приблизно 7 година<sup>-1</sup>.

- 15 У цьому наборі робочих умов перетворення ізобутанолу є практично повним, із вибірковістю до бутенів більше 90ваг. %, і вибірковістю до ізобутену приблизно 66-67 %. Таким чином, отримано близько 90 % або більше бутенів, з яких значна кількість становлять із ізомеризованим скелетом у н-бутени. Утворення важких фракцій обмежене до 10 % або менше.

ВИХІДНА СИРОВИНА	i-ButOH/H <sub>2</sub> O (95/5) ваг. %	
P (бар абсолютного тиску)	1,5	1,5
T(°C)	300	280
WHSV (H-1)	7,4	7,4
Перетворення (ваг. % CH <sub>2</sub> )	100,0	83,5
Збагачені киснем продукти (ваг. % CH <sub>2</sub> ) - середнє		
Інші спирти	0,01	0,00
Інші збагачені киснем продукти	0,03	0,08
Вибірковість на основі 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
i-бутен	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 вуглеводні	0,5	0,2
Невідомі	1,6	1,1
C4= розподіл - середнє		
i-бутен	67,1	65,9
n-бутени	32,9	34,1
1-бутен	5,5	6,5
2-бутен	27,4	27,7

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

1. Спосіб одержання пропілену, у якому на першому етапі ізобутанол піддають одночасним дегідратації та скелетній ізомеризації для одержання відповідних олефінів, які мають таку ж кількість атомів вуглецю і, які включають суміш n-бутенів та ізобутену, і на другому етапі n-бутени піддають метатезису, зазначений спосіб включає етапи, на яких:

- 10 а) вводять у реактор потік (А), що включає ізобутанол,  
 б) зазначений потік приводять у контакт з каталізатором у зазначеному реакторі при умовах, ефективних для дегідратації та скелетної ізомеризації щонайменше частини ізобутанолу для одержання суміші n-бутенів та ізобутену,  
 15 в) уловлюють із зазначеного реактора потік (В), видаляють воду, інертний компонент, якщо він присутній, і непрореагований ізобутанол, якщо він присутній, для одержання суміші n-бутенів та ізобутену,  
 д) фракціонують зазначену суміш для одержання потоку n-бутенів (N) і для видалення основної частини ізобутену,  
 е) направляють потік (N) у реактор для метатезису й приводять у контакт потік (N) з каталізатором у зазначеному реакторі для метатезису, при умовах, ефективних для одержання пропілену,  
 20 ф) уловлюють із зазначеного реактора для метатезису потік (Р), що містить, головним чином, пропілен, непрореаговані n-бутени, важкі фракції,  
 г) фракціонують потік (Р) для вловлювання пропілену.

25 2. Спосіб за п. 1, де WHSV ізобутанолу становить щонайменше 1 годину<sup>-1</sup>, і каталізатор у реакторі для дегідратації/ізомеризації здатний одночасно проводити дегідратацію та скелетну ізомеризацію бутену.

3. Спосіб за п. 1, де температура перебуває в діапазоні від 200 до 600 °C, і каталізатор у реакторі для дегідратації/ізомеризації здатний проводити одночасно дегідратацію та скелетну ізомеризацію бутену.

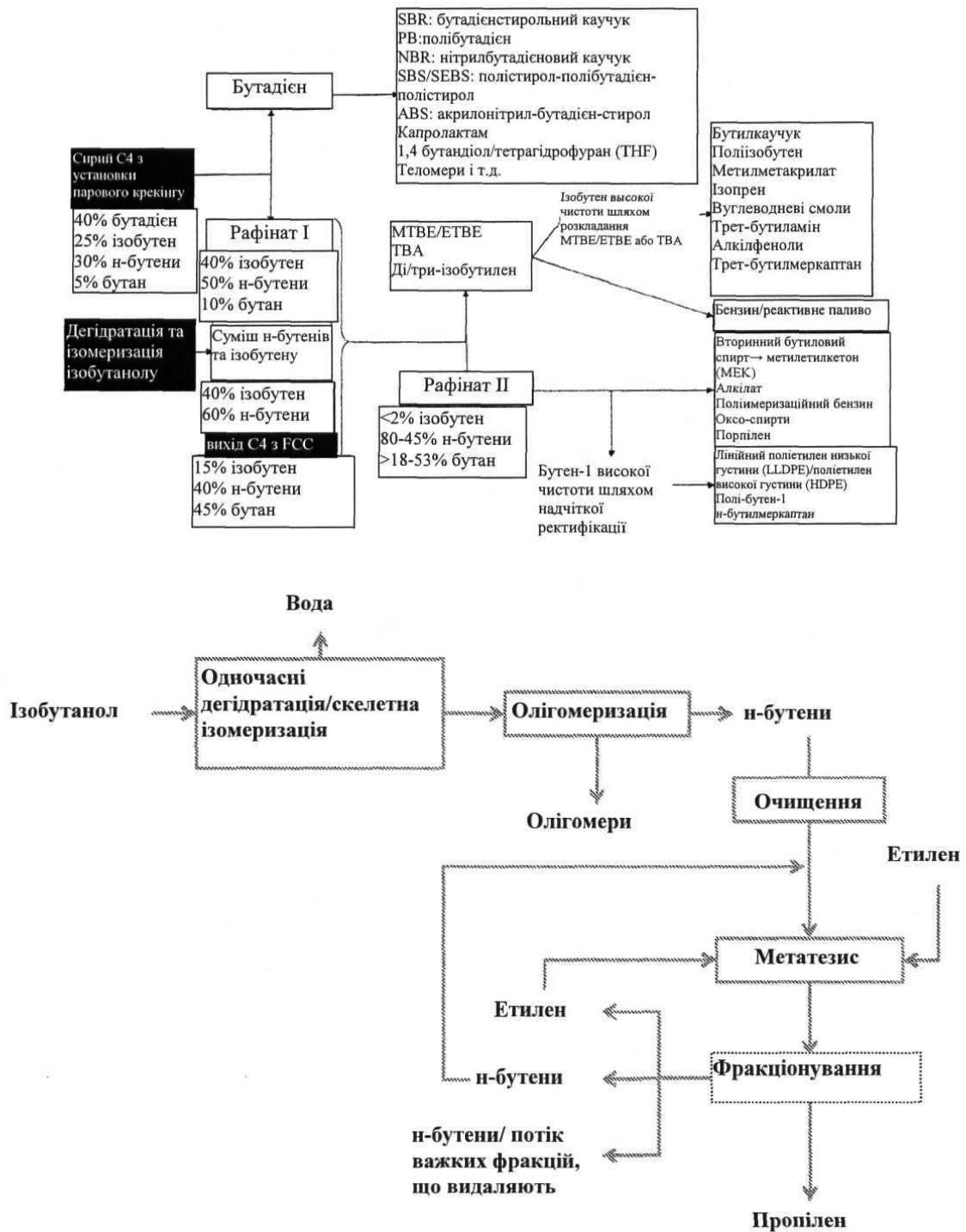
30 4. Спосіб за п. 2, де температура перебуває в діапазоні від 200 до 600 °C.

5. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де каталізатором для одночасних дегідратації та скелетної ізомеризації є кристалічний силікат із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що має Si/Al більше 10,

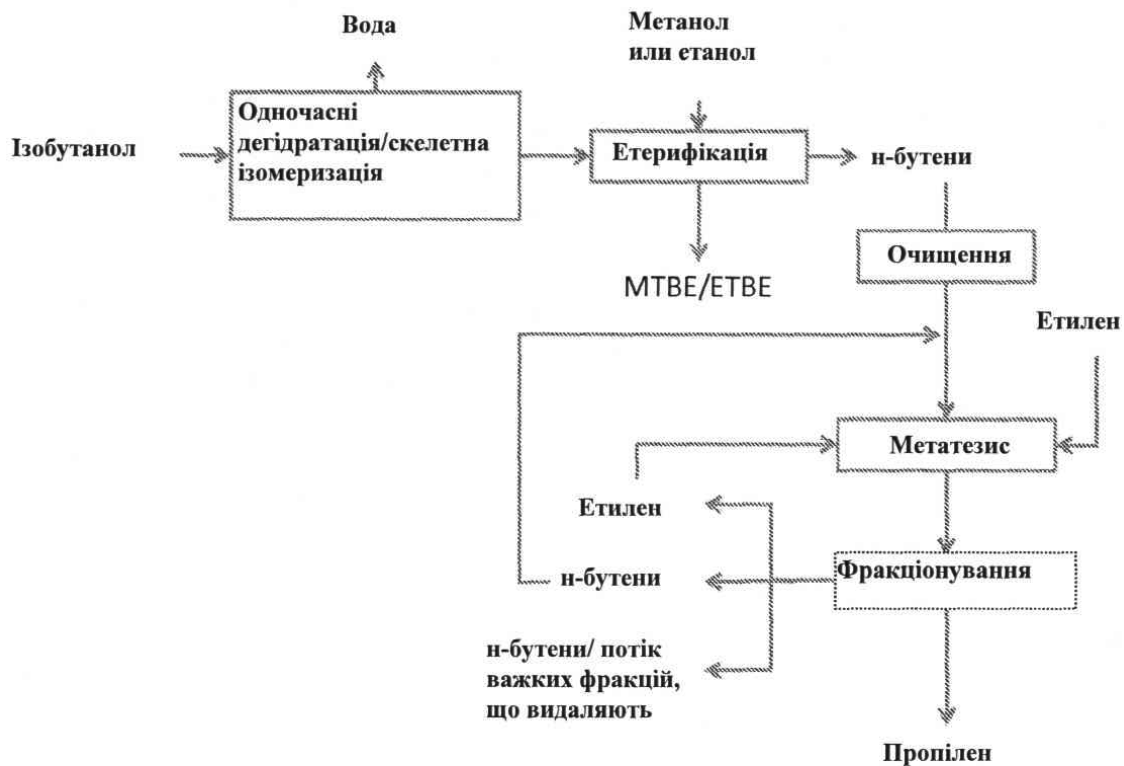
- або деалюмінований кристалічний силікат із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що має Si/Al більше 10,  
або модифікований фосфором кристалічний силікат із групи FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL або TON, що має Si/Al більше 10,
- 5 або кремній-алюмінійфосфатне молекулярне сито із групи AEL,  
або силікатований, цирконований або титанований, або фторований оксид алюмінію.
6. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де потік н-бутенів (N) з етапу d) містить менше 10 мас. % ізобутену й переважно менше 5 мас. %.
7. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де у фракціонуванні з етапу d) ізобутен видаляють
- 10 вибірковою олігомеризацією ізобутену.
8. Спосіб за кожним з пп. 1-6, де у фракціонуванні з етапу d) ізобутен видаляють вибірковою етерифікацією з метанолом або етанолом.
9. Спосіб за кожним з пп. 1-6, де у фракціонуванні з етапу d) ізобутен видаляють вибірковою гідратацією в трет-бутанол.
- 15 10. Спосіб за п. 9, де згаданий трет-бутанол рециркулюють у реактор для дегідратації/ізомеризації етапу b).
11. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де метатезис проводять як автометатезис тільки з бутенами як вихідною сировиною.
12. Спосіб за кожним з пп. 1-10, де потік н-бутенів (N), уловлюваний на етапі d) направляють у
- 20 секцію ізомеризації для одержання потоку н-бутенів, що має знижений вміст 1-бутену й збільшений вміст 2-бутену, потім зазначений потік направляють у реактор для метатезису.
13. Спосіб за кожним з пп. 1-6, де фракціонування з етапу d) здійснюють каталітичною ректифікаційною колоною, у якій основна частина 1-бутену ізомеризується на 2-бутен, ізобутен уловлюють як верхній погон, а 2-бутен уловлюють у нижній частині зазначеної колони.
- 25 14. Спосіб за п. 13, де ізобутен рециркулюють у реактор для дегідратації/ізомеризації з етапу b).
15. Спосіб за кожним з пп. 12-14, де метатезис проводять додаванням етилену до бутенів.
16. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де тиск реактора одночасних дегідратації та скелетної ізомеризації ізобутанолу перебуває в діапазоні від 0,5 до 10 бар абсолютного тиску.
17. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де температура одночасних дегідратації та скелетної
- 30 ізомеризації ізобутанолу перебуває в діапазоні від 250 до 500 °C.
18. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де температура одночасних дегідратації та скелетної ізомеризації ізобутанолу перебуває в діапазоні від 300 до 450 °C.
19. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де каталізатор метатезису є оксидом металу, нанесеним на носій, при цьому оксид металу вибирають із молібдену, факультативно змішаного
- 35 з кобальтом та ренієм, вольфраму або ренію, і в якому носій вибирають із носія, що містить оксид алюмінію або оксид кремнію.
20. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де в ході метатезису до об'єднаної вихідної сировини олефіну (бутен і факультативно етилен) додають водень у кількості, що перебуває в діапазоні від 0,1 до 10 об. %.
- 40 21. Спосіб за кожним з попередніх пунктів, де серед бутенів, отриманих на етапі c), частка н-бутенів становить понад 20 %.
22. Спосіб за п. 21, де серед бутенів, отриманих на етапі c), частка н-бутенів становить понад 30 %.
23. Спосіб за п. 22, де серед бутенів, отриманих на етапі c), частка н-бутенів становить понад 40
- 45 %.
24. Спосіб за п. 23, де серед бутенів, отриманих на етапі c), частка н-бутенів становить понад 50 %.

Фігура 1

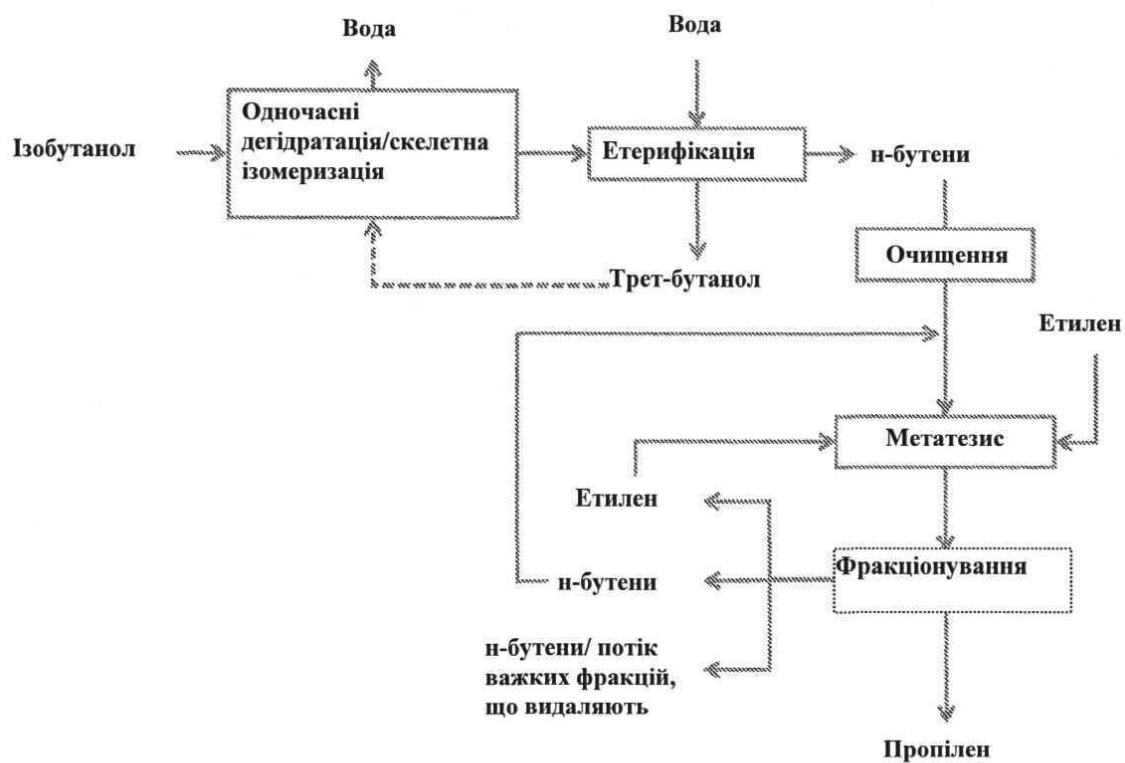
## Основні застосування C4



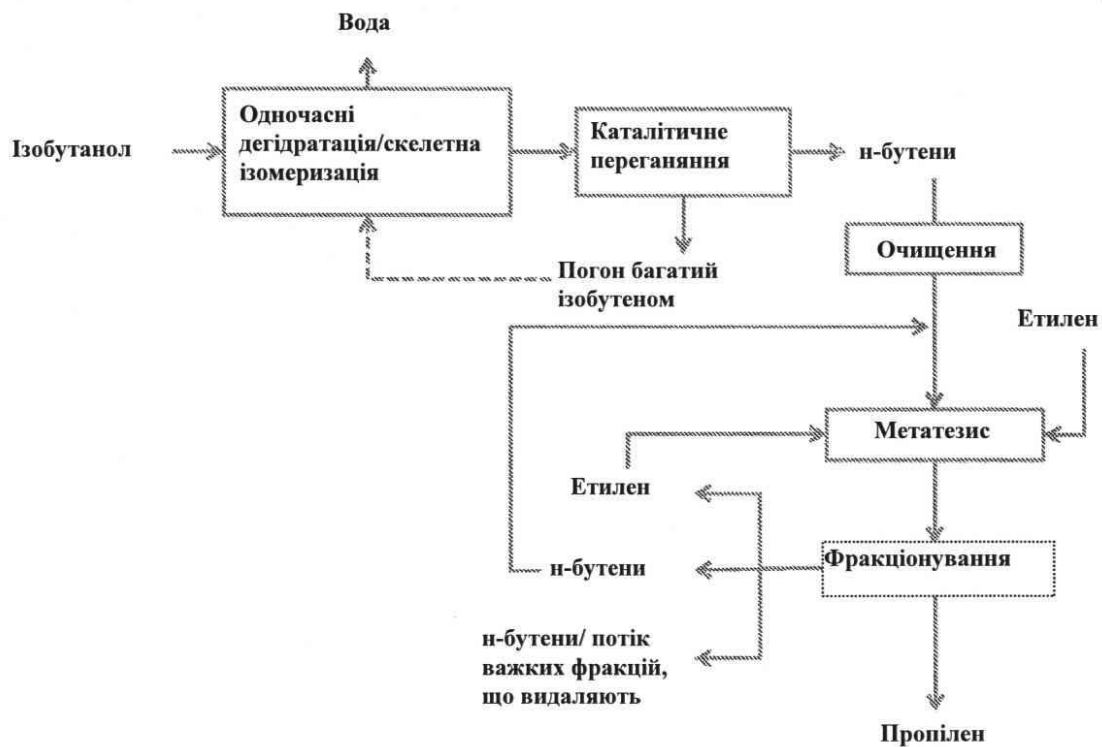
Фігура 2



Фігура 3



Фігура 4



Фігура 5