



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81839 (13) C2

(51) МПК (2006)
C07C 1/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕВОДНІВ З РОЗГАЛУЖЕНИМИ ЛАНЦЮГАМИ

1

(21) a200603477

(22) 19.08.2004

(24) 11.02.2008

(86) PCT/GB2004/003578, 19.08.2004

(31) 0320684.4

(32) 03.09.2003

(33) GB

(72) КЕЙ РІЧАРД ДЕНІЕЛ, МОРРИС ДЖОРДЖ
ЕРНЕСТ, САНЛІ ДЖОН ГЛЕНН

(73) БП ОЙЛ ІНТЕРНЕСОНАЛ ЛІМІТЕД

(56) WO 02070440 A1, 12.09.2002

WO 03020668 A1, 13.05.2003

US 3576898 A, 27.04.1971

(57) 1. Спосіб одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами з метанолу і/або диметилового ефіру, який включає контактування в реакторі метанолу і/або диметилового ефіру з каталізатором, який містить галогенід індію.

2. Спосіб за п. 1, у якому галогенід індію являє собою один або декілька представників, які вибрані з InX і/або InX_3 , де X означає галогенід, вибраний з Cl, Br і I, та їх комбінацій.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому поряд з галогенідом індію реактор також містить галогенід цинку.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому на додаток до метанолу і/або диметилового ефіру як реагенти в реактор можуть бути також введені додаткові вихідні компоненти, вибрані з вуглеводнів, галоїдованих вуглеводнів та кисневмісних вуглеводнів.

5. Спосіб за п. 4, у якому додаткові вихідні компоненти вибирають з олефінів, дієнів, спиртів та простих ефірів.

6. Спосіб за п. 4, у якому додаткові вихідні компоненти діють як ініціатори і/або промотори реакції з одержанням вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами.

7. Спосіб за п. 6, у якому реактор містить одну або декілька сполук, що діють як ініціатори реакції, які вибрані зі спиртів, простих ефірів, олефінів і дієнів і містять принаймні 2 вуглецевих атоми.

8. Спосіб за п. 6, у якому в реакторі міститься один або декілька промоторів, які вибрані з одного або декількох галогенідів водню та алкілгалогенідів, які містять від 1 до 8 вуглецевих атомів.

2

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому процес проводять по суті в рідкій фазі.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому метанол і/або диметиловий ефір вводять у контакт із галогенідом індію при температурі від 100 до 300 °C.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому реакцію проводять під манометричним тиском в інтервалі від 1 до 100 бар.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому додатково контактування проводять у присутності водню.

13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому додатково контактування проводять у присутності каталізатора гідрогенізації.

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому додатково контактування проводять у присутності монооксиду вуглецю.

15. Спосіб за п. 1, який являє собою спосіб безперервного або напівбезперервного одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами з метанолу і/або диметилового ефіру, який включає контактування в реакторі в рідкофазовій реакційній композиції метанолу і/або диметилового ефіру з каталізатором, який містить галогенід індію, при температурі принаймні 100 °C з одержанням як продукту суміші, яка включає (I) метанол і/або диметиловий ефір і (II) вуглеводневий продукт реакції, який включає вуглеводні з розгалуженими ланцюгами, і при цьому каталізатор підтримують у реакторі в активній формі та в ефективній концентрації.

16. Спосіб за п. 15, у якому каталізатор, який містить галогенід індію, підтримують у реакторі в активній формі та у ефективній концентрації за допомогою повернення в реактор однієї або декількох додаткових промоторних сполук з наступної стадії (стадій) виділення продукту.

17. Спосіб за п. 16, у якому рідка реакційна композиція також включає принаймні один інший додатковий вихідний компонент, причому згаданий додатковий вихідний компонент переважно повертають у процес з наступної стадії (стадій) виділення продукту.

(13) C2

(11) 81839

(19) UA

Даний винахід стосується способу одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, зокрема, способу одержання вуглеводневого продукту з розгалуженим ланцюгом, який містить триптан.

Вуглеводні з розгалуженими ланцюгами можуть бути синтезовані декількома шляхами. Так, зокрема, суміші вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами можуть бути одержані гомологізацією метанолу і/або диметилового ефіру в присутності цинкгалогенідного каталізатора так, як викладено, наприклад, у [GB 1547955, US 2492984, US 3969427, US 4059646, US 4059647, US 4249031 та WO 02/70440]. У US 4249031, наприклад, описаний спосіб одержання суміші вуглеводнів введенням однієї або декількох кисневмісних органічних сполук, таких як метанол, у контакт з одним або декількома галогенідами цинку.

У US 4059647, наприклад, описаний спосіб одержання триптану (2,2,3-триметилбутану), який включає контактування метанолу, диметилового ефіру або їх сумішей з йодидом цинку.

Триптан являє собою вуглеводень з розгалуженим ланцюгом високого октанового числа, який можна використовувати в неетилованому авіаційному бензині та неетилованому автомобільному бензині [див., наприклад, WO 98/22556 і WO 99/49003].

При створенні даного винаходу був розроблений альтернативний і/або удосконалений спосіб одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами з метанолу і/або диметилового ефіру.

Відповідно до першого об'єкта за даним винаходом пропонується спосіб одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами з метанолу і/або диметилового ефіру, який включає контактування в реакторі метанолу і/або диметилового ефіру з каталізатором, який містить галогенід індію.

При виконанні даного винаходу в результаті реакції метанолу і/або диметилового ефіру одержують продукти взаємодії, які включають вуглеводні з розгалуженими ланцюгами.

У кращому варіанті як галогенід індію використовують один або декілька з InX і/або InX_3 , де X означає галогенід, вибраний з Cl, Br та I, і їх сполучень. У більш кращому варіанті галогенід індію являє собою InX_3 , а найбільш бажано являє собою InX_3 , хоча у реакторі можуть міститися інші сполуки індію.

Галогенід індію може бути введений у реактор у формі сполуки, яка містить як індій, так і принаймні один атом галогену. У кращому варіанті * галогенід індію вводять у реактор у вигляді InX і/або InX_3 , бажано InX_3 , де X означає галогенід, вибраний з Cl, Br та I, і їх сполучень. У найбільш кращому варіанті галогенід індію вводять у реактор у вигляді InI_3 . Галогенід індію може бути введений у реактор у формі безводної солі або може бути доданий у формі твердого гідрату.

За іншим варіантом або до того ж галогенід індію може бути одержаний *in situ* у реакторі, наприклад, реакцією прийнятного джерела індію з джерелом галогеніду в реакторі. Прийнятні

джерела індію включають, наприклад, сполуки індію, такі як оксиди, гідроксиди, ацетати, алкоксиди, нітрати та сульфати. Прийнятні джерела галогеніду включають галогеніди водню та алкілгалогеніди, наприклад, метил галогеніди.

Поряд з галогенідом індію реактор може також включати галогенід цинку, такий як йодид цинку. Однак у кращому варіанті сполуки цинку у реакторі не містяться.

На додаток до метанолу і/або диметилового ефіру як реагенти в реактор при цьому можуть бути також введені додаткові вихідні компоненти. Прийнятні додаткові вихідні компоненти включають вуглеводні, галоїдовані вуглеводні та кисневмісні вуглеводні, бажано олефіни, дієни, спирти та прості ефіри. Додаткові вихідні компоненти можуть являти собою прямоланцюжкові, розгалужені або циклічні сполуки (включаючи гетероциклічні сполуки та ароматичні сполуки). Звичайно будь-який додатковий вихідний компонент у реактор можна вводити в продуктах реакції.

У доцільному варіанті деякі додаткові вихідні компоненти можуть діяти як ініціатори і/або промотори реакції з одержанням вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами.

Таким чином, в одному кращому варіанті реактор також містить одну або декілька сполук, які можуть виконувати для такої реакції функції ініціаторів з одержанням розгалужених вуглеводнів. Як прийнятні ініціатори у кращому варіанті використовують одну або декілька сполук (які містять принаймні 2 вуглецевих атоми), які вибрані зі спиртів, простих ефірів, олефінів та дієнів.

Кращі ініціаторні сполуки являють собою олефіни, спирти та прості ефіри, що переважно містять від 2 до 8 вуглецевих атомів. Особливо кращі ініціаторні сполуки являють собою 2-метил-2-бутен, етанол та МТБЕ.

В іншому кращому варіанті в реакторі знаходиться також один або декілька промоторів, які вибрані з одного або декількох галогенідів водню та алкілгалогенідів, які містять від 1 до 8 вуглецевих атомів. Кращі метилгалогеніди і/або галогеніди водню. У кращому варіанті галогенідом промотору є той же елемент, що і галогенід галогеніду індію - каталізатора.

Додаткові вихідні компоненти, які включають сполуки, що можуть виконувати функції ініціаторів і/або промоторів, можуть бути введені в реактор у вигляді "свіжих" сполук або сумішей сполук, але можуть бути також одержані *in situ* у реакторі під час реакції одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами. Так, наприклад, функції ініціаторів можуть виконувати олефіни і дієни, які можуть утворюватися під час реакції. Як додатковий приклад, функції промоторів можуть виконувати алкілгалогеніди, такі як метилйодид, що може утворюватися. Так, наприклад, в одному кращому варіанті або як альтернатива, або на додаток до будь-яких "свіжих" додаткових вихідних компонентів, введеним у реактор, додаткові

вихідні компоненти, а переважно ініціатори і/або промотори, можуть бути введені в реактор у вигляді компонентів прийнятного рециклового потоку. Прийнятні рециклові потоки можуть бути одержані, наприклад, поверненням у процес частини потоку продуктів з реактора, краще поверненням у процес принаймні частини потоку побічних продуктів, одержуваного після виділення цільових вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, таких як триптан, і будь-яких інших корисних продуктів зі згаданого потоку продуктів з реактора.

Як і у випадку додаткових вихідних компонентів, у продукти взаємодії звичайно можна вводити будь-які ініціатори і/або промотори, що вводяться в реактор.

Під час реакції метанолу і/або диметилового ефіру з одержанням вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами утворюється вода. У реактор, що необов'язково, може бути також введена додаткова вода.

Було встановлено, що каталізатори, які містять галогенід індію, можуть обумовити одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами з метанолу. Цей процес може являти собою або газо-, або рідкофазовий процес. Однак такий процес доцільно проводити у по суті рідкій фазі.

Відповідно до другого об'єкта за даним винаходом пропонується спосіб одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами з метанолу і/або диметилового ефіру, який включає контактування в рідкофазовій реакційній композиції в реакторі метанолу і/або диметилового ефіру з каталізатором, який містить галогенід індію.

У кращому варіанті другого об'єкта даного винаходу рідка реакційна композиція також включає принаймні один додатковий вихідний компонент, а найбільш бажано включає принаймні один ініціатор і/або принаймні один промотор, причому згадані додаткові вихідні компоненти, ініціатори і промотори визначені в даному описі.

Здійснення способу за другим об'єктом даного винаходу дозволяє одержувати вуглеводні з розгалуженими ланцюгами під час рідкофазової реакції при відносно низьких температурах, зокрема від 100 до 300°C.

Відповідно до третього об'єкта даного винаходу пропонується також спосіб безперервного або напівбезперервного одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами з метанолу і/або диметилового ефіру, який включає контактування в рідкофазовій реакційній композиції в реакторі метанолу і/або диметилового ефіру з каталізатором, що містить галогенід індію, при температурі принаймні 100°C з одержанням як продукт суміші, яка включає (I) метанол і/або диметиловий ефір та (II) вуглеводневий продукт взаємодії, який включає вуглеводні з розгалуженими ланцюгами, і який включає підтримку каталізатора в реакторі в активній формі та у ефективній концентрації.

Каталізатор, який містить галогенід індію, можна підтримувати в реакторі в активній формі та у ефективній концентрації поверненням у реактор

однієї або декількох промоторних сполук, які визначені раніше, таких як, наприклад, йодид водню і/або метилйодид, з наступної стадії (стадій) виділення продукту.

У кращому варіанті третього об'єкта даного винаходу рідка реакційна композиція також включає принаймні один інший додатковий вихідний компонент, а більш бажано включає принаймні один ініціатор, де згадані додаткові вихідні компоненти та ініціатори є такими ж, як визначені в даному описі. Згаданий інший додатковий вихідний компонент у кращому варіанті повертають у процес з наступної стадії (стадій) виділення продукту.

У кращому варіанті способи за даним винаходом здійснюють по суті в рідкій фазі з одержанням як продукт суміші, яка включає метанол і/або диметиловий ефір у першій рідкій фазі, і вуглеводневий продукт взаємодії, який включає вуглеводні з розгалуженими ланцюгами, у другій рідкій фазі. Однак може виявитися необхідним охолодити суміш як продукт з одержанням першої і другої рідких фаз. Далі вуглеводневий продукт взаємодії звичайно виділяють із суміші.

Перша рідка фаза як правило являє собою гідрофільну фазу, що включає принаймні один з таких матеріалів, як вода, метанол і диметиловий ефір. Перша рідка фаза може також включати каталізатор, що містить галогенід індію. Каталізатор може бути повністю розчинений або може також являти собою тверду фазу, що міститься, і каталізатор може бути частково розчинений у першій рідкій фазі. У реакторі можуть міститися перша рідка фаза і будь-яка тверда фаза. За іншим варіантом перед поверненням у процес вона може бути вилучена та оброблена з метою виділити воду. За іншим варіантом або до того ж каталізатор може бути виділений з першої фази і необов'язково регенований для повторного застосування.

Випадання під час реакції осаду твердої фази, яка включає нерозчинені каталітичні компоненти, може викликати проблеми з проведенням безперервного процесу. Звичайно такі осажені тверді частинки в кращому варіанті видаляють, наприклад, фільтруванням. Випадання осаду твердих частинок є особливою проблемою при застосуванні як каталізатори галогенідів цинку, таких як йодид цинку. Було встановлено, що утворення таких осадів уникають або принаймні його значно зменшують шляхом використання як каталізаторів за даним винаходом галогенідів індію.

Друга рідка фаза, якщо є, як правило являє собою гідрофобну фазу, що включає вуглеводневий продукт із розгалуженим ланцюгом. В другій фазі як побічний продукт можуть також міститися інші вуглеводневі сполуки. Приклади можливих вуглеводневих сполук як побічний продукт включають нерозгалужені парафінові та олефінові вуглеводні та ароматичні вуглеводні. Гідрофобна фаза звичайно має меншу густину, ніж гідрофільна фаза. Гідрофобна фаза може також включати розчинений у ній один або декілька з

таких матеріалів, як метанол, диметиловий ефір, метилгалогенід (наприклад, йодид) і вода.

У кращому варіанті при виконанні даного винаходу використовують суміш метанолу і диметилового ефіру. Це характеризується тією перевагою, що в результаті реакції диметилового ефіру та метанолу утворюється менше води, ніж її утворюється в результаті реакції тільки метанолу. Якщо метанол використовують на наступних стадіях усього способу одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, наприклад, при промиванні газоподібного відхідного потоку або в допоміжних процесах розділення, тоді можливе обмеження кількості метанолу, який у процесі може бути замінений диметилловим ефіром, якщо метанол і/або диметиловий ефір повертають у реактор з наступних операцій.

Способи одержання вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами відповідно до даного винаходу характеризуються також, як було встановлено, більш вигідним розподілом продуктів, ніж в аналогічних реакціях з використанням галогенідів цинку. Так, зокрема, було встановлено, що в порівнянні з результатами реакції з використанням галогеніду цинку як каталізатор можуть бути одержані значні кількості триптану і що відносно до кількості, яка утворюється, триптану під час реакції з галогенідом індію як каталізатор утворюється менше "важких сполук" (як правило сполук з більш, ніж C_8) і відповідно більше "легких сполук" (таких як сполуки від C_4 до C_6).

Таким чином, кращий вуглеводневий реакційний продукт із розгалуженим ланцюгом включає принаймні 10мас.%, наприклад, від 10 до 60мас.%, переважно від 20 до 50мас.%, триптану.

У способах за даним винаходом метанол і/або диметиловий ефір звичайно вводять у контакт із галогенідом індію як каталізатор при температурі принаймні 100°C. У кращому варіанті метанол і/або диметиловий ефір вводять у контакт із галогенідом індію при температурі від 100 до 300°C, краще від 100 до 250°C, більш краще від 150 до 250°C. Тривалість реакцій при здійсненні способів за даним винаходом звичайно становить від 0,1 до 6 год, наприклад, від 0,3 до 3 год. При більш низьких температурах існує потреба в більш тривалому часі реакцій. У випадку диметилового ефіру тривалість реакції або температури звичайно менше(-і), ніж у випадку метанолу. Тривалість може являти собою тривалість реакції при проведенні напівбезперервної реакції або тривалість перебування (включаючи середню тривалість перебування) при безперервних процесах. За ходом реакційних процесів при виконанні даного винаходу можна спостерігати за перетворенням метанолу або диметилового ефіру періодичним відбиранням проб реакційної суміші (у випадку напівбезперервного або безперервного процесу) або потоку, який відходить з реакції, у випадку безперервного процесу, а потім аналізом за відповідним методом, наприклад, газорідинною хроматографією або мас-спектроскопією.

Реакцію при здійсненні способів за даним винаходом можна проводити під нормальним

тиском, але звичайно її проводять під підвищеним тиском, зокрема під манометричним тиском від 1 до 100бар, краще від 5 до 100бар, зокрема від 50 до 100бар. Тиск може створюватися мимовільно або може бути створений також завдяки присутності доданого інертного газу, такого як азот і аргон, і/або в кращому варіанті завдяки присутності доданого водню, як це додатково викладено нижче.

Співвідношення метанолу і/або диметилового ефіру і води між собою і до галогеніду індію як каталізатора, який використовується в реакції, можна варіювати досить широко. Оскільки метанол, диметиловий ефір і вода можуть знаходитися в одній або декількох рідких фазах у реакторі та у паровій фазі, а галогенід індію може знаходитися в рідкій або твердій фазі, концентрації метанолу, диметилового ефіру, води і каталітичних компонентів у реакторі зручно виражати у відносних масових частках, виключаючи будь-які вуглеводневі компоненти або фазу. Так, наприклад, загалом (крім вуглеводневих компонентів або фази) з 100мас.част. метанолу, диметилового ефіру, води та каталізатора на частку каталізатора в кращому варіанті припадає більше 50част., і менше 99част., більш краще більше 70 част., і менше 95част., а найбільш краще більше 80 част., і менше 90част. Частка води в кращому варіанті становить менше 50част., і більше 0, більш краще менше 25част., а найбільш краще менше 10 част. Решта - метанол і диметиловий ефір - звичайно становить різницю до 100мас.част. До цього звичайно додають вуглеводневі компоненти/фазу. Співвідношення метанолу до диметилового ефіру можна варіювати в діапазоні від тільки диметилового ефіру до тільки метанолу. Якщо варіант кращий, то склад може бути підібраний для максимізації розчинності каталізатора в рідкій фазі або фазах при реакційній температурі, але виконання винаходу не обмежено композиціями в реакторі, де тверда фаза не міститься.

У кращому варіанті процес проводять при практичній відсутності доданої води, зокрема коли як реагент використовують метанол. Оскільки вода є побічним продуктом процесу, у доцільному варіанті вона може бути вилучена з реактора в міру протікання реакції таким чином, щоб зберігалася сталість концентрації в процесі.

Може виявитися також можливим видалення води з реактора з використанням таких методів, як, наприклад, за допомогою осушувачів, таких як силікат магнію або молекулярні сита, наприклад, цеоліти, такі як 3A та 13X, звичайно в неіскислотній формі, наприклад, у металевій формі, коли металом може бути лужний метал, наприклад, Na або K.

Може виявитися доцільним повернення в процес деякої кількості виділеної води, яка утворюється, як промивний потік для вимивання всього каталізатора, розчиненого в другій рідкій фазі.

Реакцію за даним винаходом можна проводити у присутності водню. Водень може бути введений у реактор у вигляді свіжого відхідного

матеріалу і/або у вигляді компонента в рециклового потоці. Таким чином, водень може бути введений у реактор у вигляді окремого потоку вихідного матеріалу або разом з каталізатором і/або одним з інших реагентів. За іншим варіантом або до того ж реакцію можна також проводити в присутності каталізатора гідрогенізації, що може бути розчинним або нерозчинним. Каталізатор звичайно включає метал групи VIII (примітка CAS, як це визначають у Періодичній таблиці елементів у *Advanced Inorganic Chemistry*, видання 5-е, by Cotton and Wilkinson), наприклад, Ni, Rh, Pd, Os, Ir, Pt та Ru. Кращі приклади включають каталізатори, які по суті складаються з або містять рутеній, нікель і/або паладій. У кращому варіанті використовують Ru каталізатор, необов'язково у присутності Re. Метал групи VIII у кращому варіанті знаходиться на інертному носії, такому як активоване вугілля, наприклад, деревне вугілля, або оксид алюмінію, діоксид кремнію або діоксид кремнію/оксид алюмінію. Кількості металу групи VIII у нанесеному на носій каталізаторі можуть становити від 0,01 до 30мас.% (у перерахунку на метал); наприклад, нанесений на носій Ni каталізатор може включати від 0,01 до 10мас.% або від 10 до 30мас.% Ni.

Кращі каталізатори включають Ru, Ni або Pd на вугіллі, Ru на оксиді алюмінію, а також Ru та Re (у відносних масових кількостях від 2 до 6:1) на C. Найбільш кращий каталізатор являє собою Ru/C, наприклад, коли кількість Ru у каталізаторі становить від 0,01 до 10 мас.%.

Реакцію за даним винаходом можна проводити в присутності монооксиду вуглецю. Монооксид вуглецю може бути введений у реактор у вигляді свіжого вихідного матеріалу і/або як компонент у рециклового потоці. Таким чином, монооксид вуглецю може бути введений у реактор у вигляді окремого (поток) вихідного матеріалу або разом з каталізатором і/або одним з інших реагентів. Коли в реактор уводять як водень, так і монооксид вуглецю, як джерело їх обох особливо краще використовувати синтез-газ. Присутність монооксиду вуглецю в реакторі звичайно приводить до утворення складних ефірів з розгалуженими ланцюгами так, як викладено, наприклад, у [патенті US 4166189], зміст якого включений в даний опис як посилання. Для одержання складних ефірів з розгалуженими ланцюгами монооксид вуглецю в кращому варіанті міститься в реакторі при молярному співвідношенні монооксиду вуглецю до метанолу принаймні 0,25:1, більш краще принаймні 10:1.

Одержання складних ефірів з розгалуженими ланцюгами введенням монооксиду вуглецю в реактор може бути додатково поліпшено включенням одного або декількох ініціаторів і/або одного або декількох промоторів, як вони представлені вище, краще введенням у реактор одного або декількох олефінів.

На противагу викладеному вище, коли потрібно ввести в реактор водень, але уникнути або зменшити утворення складних ефірів з розгалуженими ланцюгами, необхідно використовувати потоки вихідних матеріалів, які

містять водень, з усього лише низьким вмістом монооксиду вуглецю, такі як потоки з молярним співвідношенням водню до усього монооксиду вуглецю, який міститься, принаймні 5:1, а бажано водень при практичній відсутності монооксиду вуглецю.

Винахід далі додатково описаний стосовно способу одержання триптану як цільового вуглеводневого реакційного продукту з розгалуженим ланцюгом, причому зовсім очевидно, що за даним винаходом можуть бути одержані інші вуглеводні з розгалуженими ланцюгами.

У способі безперервного або напівбезперервного одержання триптану метанол і/або диметилловий ефір, який подається у реактор, може бути введений безперервно або напівбезперервно, бажано безперервно.

В одному варіанті другу рідку фазу, якщо є, відокремлюють від першої рідкої фази та виділяють з реактора. Друга рідка фаза, якщо є, як цільовий продукт звичайно включає триптан. Друга рідка фаза може також включати триптен, який можна перетворювати на триптан як цільовий продукт. Триптан може бути використаний при одержанні автомобільного та авіаційного бензинів, бажано неетилованого автомобільного та неетилованого авіаційного бензинів. Друга фаза звичайно також включає інші вуглеводневі сполуки, такі як інші вуглеводні з розгалуженими ланцюгами, деякі або усі з яких також можуть бути використані при одержанні автомобільного та авіаційного бензинів. Крім того, деякі з інших вуглеводневих сполук, переважно сполуки, які є побічними продуктами, можуть бути використані для цілей, відмінних від одержання автомобільного та авіаційного бензинів.

Типові корисні сполуки можуть включати, наприклад, алкани з розгалуженими ланцюгами від C₄ до C₉ (відмінні від триптану) і алкени з розгалуженими ланцюгами від C₄ до C₈, такі як ізобутен, ізопентен і 2,3-диметилбутен. Інші корисні сполуки можуть включати, наприклад, ароматичні сполуки, такі як метилзаміщені похідні бензолу, зокрема тетраметилбензоли і пентаметилбензоли, які могли б, наприклад, бути виділені і надалі використані для одержання ксилолів, зокрема п-ксилолу, що може бути використаний як вихідний матеріал для одержання ОТК.

Таким чином, способи за даним винаходом можуть додатково включати стадію виділення з реактора другої рідкої фази і вилучення з неї триптановмісного вуглеводневого продукту. Виділений триптановмісний продукт можна використовувати як такий або як домішку для автомобільного або авіаційного бензину, переважно неетилованого автомобільного або авіаційного бензину. У кращому варіанті другу рідку фазу можна очищати, наприклад, перегонкою, для підвищення в ній концентрації триптану. Принаймні одну домішку до автомобільного або авіаційного бензину можна, що необов'язково, додавати у вуглеводні, вилучені з виділеної другої рідкої фази.

У способах за даним винаходом у реакторі може також міститися парова фаза. Ця парова фаза може включати принаймні один з таких матеріалів, як водень, водяна пара, вуглеводні (включаючи триптан), метанол і/або диметиловий ефір. В одному варіанті воду виділяють із процесу видаленням з реактора принаймні деякої кількості парової фази. Ця пара може бути конденсована і очищена, наприклад, перегонкою, для підвищення в ній концентрації триптану. Парову фазу можна очищати конденсацією і дистиляцією з одержанням як продукт водного потоку, досить чистого для ліквідації відходів виробництва, вуглеводневого продукту, який включає триптан, і рециклового потоку, який містить вихідні компоненти, що не прореагували.

У кращому варіанті способи за даним винаходом можна здійснювати в адіабатичному реакторі або реакторі з охолодними зміювиками, які відводять тепло, причому вони можуть видаляти до 20% тепла реакції. У кращому варіанті безперервного процесу реактор оснащений впускним пристроєм для вихідного матеріалу, через який під час процесу проходять об'єднані рециклові гази, свіжий метанол і/або диметиловий ефір і метанол, який повертається в процес. Під час процесу метанол і/або диметиловий ефір взаємодіють у реакторі в присутності каталізатора, який містить галогенід індію, з утворенням суміші, яка включає воду, вуглеводні (включаючи триптан) і метанол, що не прореагував. У кращому варіанті реактор містить гідрофільну рідку фазу, яка містить галогенід індію як каталізатор, другу, гідрофобну рідку фазу, яка включає вуглеводні, і парову фазу, яка включає воду та триптан. Воду з реактора видалають з реактора * парової фази. Триптан як продукт може бути вилучений з реактора виділенням з парової фази і/або з рідкої фази (фаз), що видалаються з реактора. Усі каталітичні компоненти (галогенід і необов'язково індій), які видалаються з реактора в технологічних потоках, що відводяться для виділення продукту, повертають у реактор для підтримання в реакторі ефективної концентрації каталізатора, який містить галогенід індію.

Метанол і/або диметиловий ефір, який міститься у виділеній паровій фазі, можна повертати в реактор.

Прийнятні реактори та способи додатково описані, наприклад, у [заявці WO 02/070440], зміст якої включений в даний опис як посилання.

Коли вуглеводневий продукт взаємодії, що включає триптан, призначений для використання як компонент, який домішують до бензину, у кращому варіанті його спочатку дистилюють для концентрування триптанової фракції та всієї триптенної фракції. У кращому варіанті перед застосуванням як компонент, який домішують до бензину, вуглеводневий продукт взаємодії гідрують для перетворення усього триптену і/або інших алкенів у триптан і/або інші алкани.

Існує декілька кращих шляхів, згідно з якими можна використовувати способи за даним винаходом, деякі з яких описані нижче.

(А) Спосіб за даним винаходом може включати взаємодію метанолу і/або диметилового ефіру та галогеніду індію з утворенням суміші метанолу і/або диметилового ефіру та вуглеводневого продукту взаємодії, який включає триптан. Потім вуглеводневий продукт взаємодії може бути відділений від метанолу і/або диметилового ефіру, від галогеніду індію або від того й іншого, наприклад, як відділенням як інша рідка фаза або перегонкою. Далі вуглеводневий продукт взаємодії може бути окремо гідрований воднем над каталізатором гідрогенізації, як це представлено вище, наприклад, під тиском від 1 до 10 бар і при температурі від 10 до 100°C, краще від 10 до 50°C. Гідрогенізація перетворює будь-який триптен (і інші алкени) у триптан (і інші алкани).

(Б) За іншим варіантом замість виділення вуглеводневого продукту взаємодії перед гідрогенізацією продукту цю гідрогенізацію можна здійснювати перед виділенням. Після гідрогенізації триптан та інші алкани можуть бути відділені перегонкою від метанолу або диметилового ефіру, який може бути повернутий у процес для повторного використання.

(В) В іншій альтернативі реакцію метанолу і/або диметилового ефіру з галогенідом індію можна проводити принаймні частково в присутності водню та або в присутності, або у відсутності каталізатора гідрогенізації. На цільовому етапі перетворення вуглеводневий продукт взаємодії можна відокремлювати від галогеніду індію та необов'язково від метанолу і/або диметилового ефіру, краще з наступною гідрогенізацією над каталізатором, бажано якщо на реакційній стадії з галогенідом індію каталізатор гідрогенізації не використовували. При необхідності каталізатор гідрогенізації можна використовувати на обох стадіях. Якщо вуглеводневий продукт взаємодії триптену не містить, тоді в кращому варіанті вуглеводневий продукт взаємодії відокремлюють від галогеніду індію та необов'язково від метанолу і/або диметилового ефіру без якої-небудь наступної гідрогенізації.

В усіх цих трьох альтернативах від (А) до (В) воду як побічний продукт у паровій фазі відокремлюють від галогеніду індію як каталізатора, який міститься в рідкій або твердій фазі.

Винахід далі проілюстрований у наступних прикладах.

Порівняльний експеримент А

У 15-мілілітрову скляну трубку високого тиску АСЕ™ поміщали наважки ZnI_2 (9,35г), метанолу (1,88г) та етанолу (0,17г). Далі зміст перемішували шпателем і струшували до розчинення більшої частини ZnI_2 . Виділялася деяка кількість тепла.

Після охолодження трубки і вмісту додавали метилйодид, 0,07г, і трубку щільно закривали. Трубку укладали в сталеву сітку і поміщали в сушильну шафу при 200°C на 2 год.

При охолодженні в трубці містилися два шари рідини плюс велика кількість не зовсім білого осаду. Верхній органічний шар був прозорим, з нього відбирали аліквоту для газового

хроматографічного (ГХ) аналізу. Перед ГХ аналізом цю аліквоту розбавляли CDCl_3 . Нижній шар рідини мав темно-коричнєве/червоне забарвлення.

ГХ аналіз показував, що органічний шар містив ряд вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, що включали ізобутан, ізопентан, 2-метил-2-бутен, 2,3-диметилбутан, триптан і триптен. У тому, що стосується вуглеводнів, які містяться, (тобто крім метанолу, CDCl_3 , диметилового ефіру і метилйодиду), органічний шар містив 20,1 мас.% триптану, 1,1 мас.% 2-метил-2-бутену, 2,8 мас.% триптену та 4,9 мас.% гексаметилбензолу.

Приклад 1

Повторювали метод порівняльного експерименту А, за винятком того, що замість ZnI_2 використовували еквівалентну молярну кількість InI_3 .

У 15-мілілітрову скляну трубку високого тиску ACE^{TM} поміщали наважки InI_3 (14,38г), метанолу (1,87г) і етанолу (0,17г). Далі вміст перемішували шпателем і струшували для розчинення InI_3 , що повністю розчинявся. Виділялася деяка кількість тепла.

Після охолодження трубки і вмісту додавали метилйодид, 0,08г, і трубку щільно закривали. Трубку укладали в сталеву сітку і поміщали в сушильну шафу при 200°C на 2 год.

При охолодженні в трубці містилися два шари рідини і незначний осад.

Верхній, органічний шар був прозорим, і з нього відбирали аліквоту для ГХ аналізу. Перед ГХ аналізом цю аліквоту розбавляли CDCl_3 .

ГХ аналіз показував, що органічний шар містив ряд вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, який включав значні кількості ізобутану, ізопентану, 2,3-диметилбутану та триптану.

У тому, що стосується розподілу вуглеводневих продуктів, відзначали, що вуглеводневі продукти з розгалуженими ланцюгами, одержані в прикладі 1, являли собою головним чином алкани. Для порівняння, порівняльний експеримент А демонстрував значно більше алкенових продуктів. Більш конкретно у тому, що стосується вуглеводнів, які містилися (тобто за винятком метанолу, CDCl_3 , диметилового ефіру та метилйодиду), органічний шар містив 26,4мас.% триптану і 0,4мас.% гексаметилбензолу. Органічний шар містив незначні кількості 2-метил-2-бутену та триптену.

Приклад 1 також показував збільшені кількості ізопентанового та 2,3-диметилбутанового продуктів, якщо зіставити з порівняльним експериментом А (відносно як триптану, так і в цілому "важких сполук", де під поняттям "важкі сполуки" мають на увазі сполуки, які містять 8 або більше число вуглецевих атомів, такі як тетраметилбензоли, пентаметилбензол і гексаметилбензол).

Хоч приклад 1 не демонстрував збільшених кількостей пентаметилбензолу і тетраметилбензолів, якщо зіставити з порівняльним експериментом А, відносно кількості одержаного триптану загальна кількість

одержаних "важких сполук" також була зменшеною.

Таким чином, приклад 1 показує, що застосування йодиду індію як каталізатор замість йодиду цинку приводить до утворення значних кількостей триптану і без випадання істотних кількостей осаду. Крім того, розподіл продуктів, якщо зіставляти з порівняльним експериментом А, характеризується збільшеною кількістю алканів з розгалуженими ланцюгами в порівнянні з олефінами з розгалуженими ланцюгами і зменшеною кількістю одержаних "важких сполук" у порівнянні з одержаними "легкими сполуками" (причому "легкими сполуками" звичайно називають сполуки, які містять 6 або менше вуглецевих атомів).

Приклад 2

Повторювали метод приклада 1, за винятком того, що в реакції замість етанолу використовували МТБЕ.

У 15-мілілітрову скляну трубку високого тиску ACE^{TM} поміщали наважки InI_3 (14,80г), метанолу (1,92г) та МТБЕ (0,20г). Далі вміст перемішували шпателем і струшували для розчинення InI_3 , що повністю розчинявся. Виділялася деяка кількість тепла.

Після охолодження трубки і вмісту додавали метилйодид, 0,09г, і трубку щільно закривали. Трубку укладали в сталеву сітку і поміщали в сушильну шафу при 200°C на 2 год.

При охолодженні в трубці містилися два шари рідини і незначний осад.

Верхній, органічний шар був прозорим, і з нього відбирали аліквоту для ГХ аналізу. Перед ГХ аналізом цю аліквоту розбавляли CDCl_3 .

ГХ аналіз показував, що органічний шар містив ряд вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, які включали значні кількості ізобутану, ізопентану, 2,3-диметилбутану та триптану.

У тому, що стосується розподілу вуглеводневих продуктів, відзначали, що вуглеводневі продукти з розгалуженими ланцюгами, одержані в прикладі 2, являли собою головним чином алкани. Для порівняння, порівняльний експеримент А демонстрував значно більше алкенових продуктів.

Більш конкретно в тому, що стосується вуглеводнів, які містилися (тобто крім метанолу, CDCl_3 , диметилового ефіру і метилйодиду), органічний шар містив 25,3мас.% триптану та 0,1мас.% гексаметилбензолу. Органічний шар містив незначні кількості 2-метил-2-бутену і триптену.

Приклад 2 також показував збільшені кількості ізопентанового та 2,3-диметилбутанового продуктів, якщо зіставити з порівняльним експериментом А (відносно як триптану, так і в цілому "важких сполук").

Хоч приклад 2 не демонстрував збільшених кількостей пентаметилбензолу і тетраметилбензолів, якщо зіставити з порівняльним експериментом А, щодо кількості одержаного триптану загальна кількість одержаних "важких сполук" також була зменшеною.

Таким чином, приклад 2 показує, що застосування йодиду індію як каталізатор замість йодиду цинку приводить до утворення значних кількостей триптану і без випадання істотних кількостей осаду. Крім того, розподіл продуктів, якщо зіставляти з порівняльним експериментом А, характеризується збільшеною кількістю алканів з розгалуженими ланцюгами у порівнянні з олефінами з розгалуженими ланцюгами і зменшеною кількістю одержаних "важких сполук" у порівнянні з одержаними "легкими сполуками".

Порівняльний експеримент Б

У 15-мілілітрову скляну трубку високого тиску ACE™ поміщали наважки ZnI_2 (2,33г), метанолу (1,87г) і етанолу (0,17г). Далі вміст перемішували шпателем і струшували для розчинення ZnI_2 , який повністю розчинявся. Виділялася деяка кількість тепла. Після того як трубку і вміст охолоджували, додавали метилйодид (0,40г) та 2-метил-2-бутен (0,005г) і трубку щільно закривали. Трубку укладали в сталеву сітку і поміщали в сушильну шафу при 200°C на 2 год.

При охолодженні в трубці містився тільки один шар рідини, що мав червоно-коричнєве забарвлення. Органічного шару не було.

Отже, при цій концентрації йодид цинку як каталізатор не виявляв або виявляв тільки незначну активність.

Приклад 3

Повторювали метод порівняльного експерименту Б, за винятком того, що на додаток до ZnI_2 у реакційну суміш додавали SnI_4 .

У 15-мілілітрову скляну трубку високого тиску ACE™ поміщали наважки SnI_4 (3,63 г), ZnI_2 (2,33 г), метанолу (1,87г) та етанолу (0,17г). Далі вміст перемішували шпателем і струшували для розчинення SnI_4 ZnI_2 , які повністю розчинялися. Виділялася деяка кількість тепла.

Після охолодження трубки і вмісту додавали метилйодид (0,40г) і 2-метил-2-бутен (0,005г) і трубку щільно закривали. Трубку укладали в сталеву сітку і поміщали в сушильну шафу при 200°C на 2 год.

При охолодженні в трубці містилися два шари рідини і невелика кількість не зовсім білого осаду. Верхній, органічний шар був прозорим, і з нього відбирали аліквоту для ГХ аналізу. Перед ГХ аналізом цю аліквоту розбавляли $CDCl_3$.

ГХ аналіз показував, що органічний шар містив ряд вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, що включали ізобутан, 2-метил-2-бутен, ізопентан, 2,3-диметилбутан, триптан і триптен.

У тому, що стосується розподілу вуглеводневих продуктів, відзначали, що вуглеводневі продукти з розгалуженими ланцюгами, одержані в прикладі 3, являли собою головним чином алкани.

Більш конкретно в тому, що стосується вуглеводнів, які містилися (тобто крім метанолу, $CDCl_3$, диметилового ефіру і метилйодиду), органічний шар містив 26,4мас.% триптану та 8,7 мас.% гексаметилбензолу. Органічний шар містив тільки невеликі кількості 2-метил-2-бутену (0,1мас.%) та незначні кількості триптену. Крім

того, містилися тільки невеликі кількості пентаметилбензолу і тетраметилбензолів.

Цей приклад показує, що як каталізатор можна використовувати суміш галогеніду індію та галогеніду цинку.

Порівняльний експеримент В

У 15-мілілітрову скляну трубку високого тиску ACE™ поміщали наважки ZnI_2 (9,30г) і метанолу (2,01г). Далі вміст перемішували шпателем і струшували для розчинення ZnI_2 , більша частина якого розчинялася. Виділялася деяка кількість тепла. Після того як трубку і вміст охолоджували, додавали метилйодид (0,40г) і 2-метил-2-бутен (0,005г) і трубку щільно закривали. Трубку укладали в сталеву сітку і поміщали в сушильну шафу при 200°C на 2 год. При охолодженні в трубці містилися два шари рідини і велика кількість не зовсім білого осаду. Нижній шар мав червоно/темно-коричнєве забарвлення. Трубку охолоджували в суміші води з льодом і у верхній, органічний шар як внутрішній стандарт додавали циклогексан, вміст трубки струшували, а потім йому давали відстоятися. Відбирали аліквоту (50мкл) верхнього органічного шару для газового хроматографічного (ГХ) аналізу. Перед ГХ аналізом цю аліквоту розбавляли $CDCl_3$ (250мкл).

ГХ аналіз показував, що органічний шар містив ряд вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, що включали істотні кількості триптану і триптену. Докладний розподіл вуглеводневих продуктів, які містилися (тобто крім метанолу, $CDCl_3$, диметилового ефіру і метилйодиду) представлено в таблиці 2.

Приклад 4

Повторювали метод порівняльного експерименту В, за винятком того, що замість ZnI_2 у реакції використовували SnI_4 .

У 15-мілілітрову скляну трубку високого тиску ACE™ поміщали наважки SnI_4 (14,47г) і метанолу (2,00г). Далі вміст перемішували шпателем і струшували для розчинення SnI_4 , більша частина якого розчинялася. Виділялася деяка кількість тепла.

Після охолодження трубки і вмісту додавали метилйодид (0,40г) і 2-метил-2-бутен (0,005г) і трубку щільно закривали. Трубку укладали в сталеву сітку і поміщали в сушильну шафу при 200°C на 2 год.

При охолодженні в трубці містилися два шари рідини і незначний осад. На стінці трубки вище шарів рідини спостерігали також деяку кількість невеликих безбарвних кристалів. Нижній шар мав червоне/темно-коричнєве забарвлення. Трубку охолоджували в суміші води з льодом і у верхній, органічний шар як внутрішній стандарт додавали циклогексан, вміст трубки струшували, а потім йому давали відстоятися. З верхнього, органічного шару для газового хроматографічного (ГХ) аналізу відбирали аліквоту (50мкл). Перед ГХ аналізом цю аліквоту розбавляли $CDCl_3$ (250мкл).

ГХ аналіз показував, що органічний шар містив ряд вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами, які включали істотні кількості триптану. Докладний розподіл вуглеводневих продуктів, які містилися (тобто крім метанолу, диметилевого ефіру, $CDCl_3$,

циклогексан і метилйодид) представлено в таблиці 2.

Загальний об'єм органічного шару в прикладі 4, за спостереженнями, був приблизно на 50% менше загального об'єму в порівняльному експерименті В (це також підтверджувалося відносними розмірами ГХ піків циклогексанового внутрішнього стандарту).

У тому, що стосується розподілу вуглеводневих продуктів, відзначали, що вуглеводневі продукти з розгалуженими ланцюгами, одержані в прикладі 4, являли собою головним чином алкани, тоді як у порівняльному експерименті В одержували значні кількості триптену та 2-метил-2-бутену.

Більш конкретно органічний шар у порівняльному експерименті В містив 18,87 мас.% триптану, 3,79 мас.% триптену, 56,21 мас.% "важких сполук", відмінних від гексаметилбензолу, і 6,51% гексаметилбензолу. На противагу цьому органічний шар у прикладі 4 містив 29,95 мас.% триптану, тільки 27,77 мас.% "важких сполук", відмінних від гексаметилбензолу, і 6,10% гексаметилбензолу. Приклад 4 демонстрував збільшені кількості ізопентанового та 2,3-диметилбутанового продуктів відносно як триптану, так і в цілому "важких сполук", якщо зіставити з порівняльним експериментом В.

Приклад 4 також показував збільшені кількості пентаметилбензолу і тетраметилбензолів, якщо зіставити з порівняльним експериментом В, але кількість одержаного триптану відносно загальної кількості одержаних "важких сполук" у прикладі 4 була значно менша.

Таким чином, приклад 4 показує, що застосування йодиду індію як каталізатора замість йодиду цинку приводить до утворення значних кількостей триптану і без випадання істотних кількостей осаду. Крім того, розподіл продуктів, якщо зіставити з порівняльним експериментом В, характеризується збільшеною кількістю алканів з розгалуженими ланцюгами в порівнянні з олефінами з розгалуженими ланцюгами і зменшеною кількістю одержаних "важких сполук" у порівнянні з одержаними "легкими сполуками".

Склади матеріалів, що завантажуються, у різних експериментах підсумовані в таблиці 1.

Таблиця 1. Склади матеріалів, що завантажуються, для реакцій гомологізації метанолу

Експеримент	Каталізатор (г)	Метанол (г)	Спирт або простий ефір (г)	Метилйодид (г)	Олефін (г)
A	ZnI ₂ , 9,35	1,88	Етанол/0,17	0,07	-
1	InI ₃ , 14,38	1,87	Етанол/0,17	0,08	-
2	InI ₃ , 14,80	1,92	МТБЕ/0,20	0,09	-
Б	ZnI ₂ , 2,33	1,87	Етанол/0,17	0,40	2-метил-2-бутен/0,005 г
3	ZnI ₂ , 2,33 InI ₃ , 3,63	1,87	Етанол/0,17	0,40	2-метил-2-бутен/0,005 г
В	ZnI ₂ , 9,30	2,01	-	0,40	2-метил-2-бутен/0,005 г
4	InI ₃ , 14,47	2,00	-	0,40	2-метил-2-бутен/0,005 г

Таблиця 2. Розподіл продуктів у порівняльному експерименті В та прикладі 4

Сполуки	Порівняльний експеримент В. У нормалізованих масових відсотках**	Приклад 4. У нормалізованих масових відсотках**
ізобутан	3,33	4,93
н-бутан	0,03	0,27
ізопентан	3,31	12,27
н-пентан	0,01	0,25

Сполуки	Порівняльний експеримент В. У нормалізованих масових відсотках**	Приклад 4. У нормалізованих масових відсотках**
2-метил-2-бутен	1,06	0,00
2,3-диметилбутан	1,82	5,13
2-метилпентан	0,52	3,48
3-метилпентан	0,39	2,42
Триптен	3,79	0,00
Триптан	18,87	29,95
Важкі сполуки*	56,21	27,77
ГМБ	6,51	6,10
Всього	95,85	92,56
Інше (невідомі сполуки)	4,15	7,44
Значення співвідношення триптану до важких сполук, включаючи ГМБ	0,30	0,88
Значення співвідношення ізопентану до важких сполук, включаючи ГМБ	0,05	0,36
Значення співвідношення 2,3-диметилбутану до важких сполук, включаючи ГМБ	0,03	0,15

* За винятком ГМБ.

** Нормалізовано щодо одержаних вуглеводнів (за виключенням CDCI₃, MeI, MeOH, DME та циклогексану).