



(51) МПК
C07C 5/27 (2006.01)
C07C 11/09 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 29/24 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 29/65 (2006.01)
B01J 29/68 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012108938/04, 11.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.03.2012

(45) Опубликовано: 20.02.2013 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 1993023353 A1, 25.11.1993. RU 2188812
C1, 10.09.2002. RU 2127717 C1, 20.03.1999. US
5235122 A, 10.08.1993.

Адрес для переписки:

119992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, 1,
стр.3, Химический факультет МГУ, И.И.
Ивановой

(72) Автор(ы):

**Иванова Ирина Игоревна (RU),
Хитев Юрий Павлович (RU),
Пономарева Ольга Александровна (RU)**

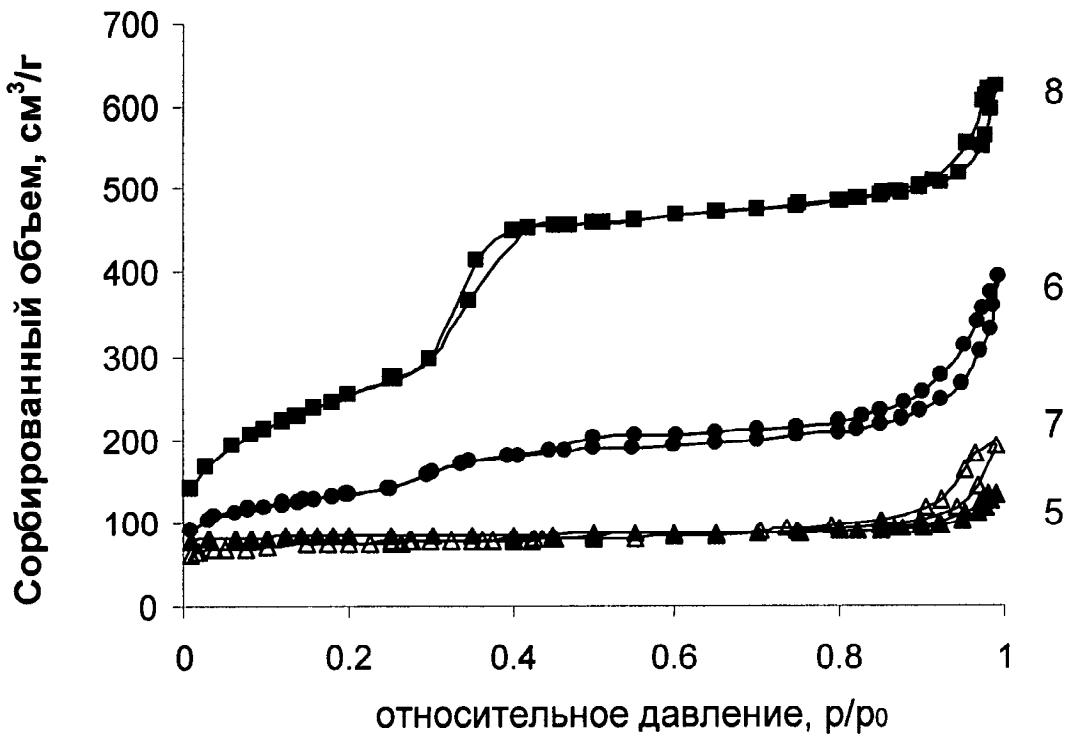
(73) Патентообладатель(и):

Иванова Ирина Игоревна (RU)**(54) СПОСОБ СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-БУТЕНОВ В ИЗОБУТИЛЕН**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу скелетной изомеризации н-бутенов в изобутилен в газовой среде. Способ характеризуется тем, что процесс проводят в присутствии катализатора с микро-мезопористой структурой, характеризующейся долей микропор от 0,10 до 0,90 и долей мезопор от 0,90 до 0,10 при общем объеме пор 0,150-0,650 см³/г, включающем микропористые кристаллические

силикаты с цеолитной структурой типа феррьерита, морденита или ZSM-23, при этом молярный состав анионного каркаса цеолита отвечает формуле: T₂O₃·(20-100)SiO₂, где T - элементы, выбранные из группы: алюминий, галлий, железо. Использование описанных цеолитных структур позволяет преодолеть стерические затруднения, которые возникают в цеолитных катализаторах предшествующего уровня техники. 3 з.п. ф-лы, 33 пр., 1 табл., 2 ил.



Фиг.2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 5/27 (2006.01)*C07C 11/09* (2006.01)*B01J 35/10* (2006.01)*B01J 29/24* (2006.01)*B01J 21/18* (2006.01)*B01J 29/65* (2006.01)*B01J 29/68* (2006.01)*B01J 29/70* (2006.01)*B01J 29/76* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012108938/04, 11.03.2012

(24) Effective date for property rights:
11.03.2012

Priority:

(22) Date of filing: 11.03.2012

(45) Date of publication: 20.02.2013 Bull. 5

Mail address:

119992, Moskva, GSP-2, Leninskie Gory, 1, str.3,
Khimicheskij fakul'tet MGU, I.I. Ivanovoj

(72) Inventor(s):

Ivanova Irina Igorevna (RU),

Khitev Jurij Pavlovich (RU),

Ponomareva Ol'ga Aleksandrovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Ivanova Irina Igorevna (RU)

(54) METHOD FOR SKELETAL ISOMERISATION OF N-BUTENES TO ISOBUTYLENE

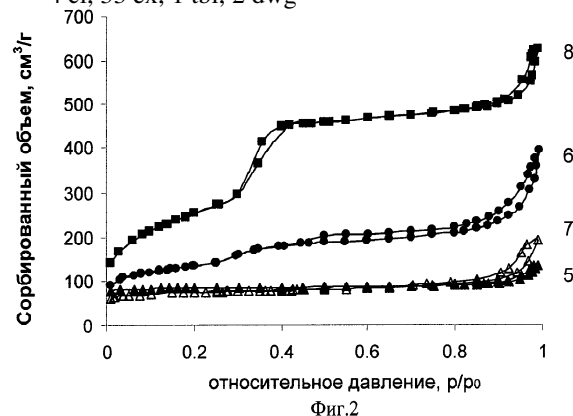
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for skeletal isomerisation of n-butenes to isobutylene in a gaseous medium. The method is characterised by that the process is carried out in the presence of a catalyst with a micro-mesoporous structure, which is characterised by ratio of micropores from 0.10 to 0.90 and ratio of mesopores from 0.90 to 0.10, with total pore volume of 0.150-0.650 cm³/g, including microporous crystalline silicates with a ferrierite, mordenite or ZSM-23 zeolite structure, wherein molar composition of the anionic zeolite skeleton has the formula: T₂O₃·(20-100)SiO₂, where T denotes elements selected from a group comprising aluminium, gallium and iron.

EFFECT: use of the described zeolite structures enables to overcome steric hindrances which arise in zeolite catalysts of prior art.

4 cl, 33 ex, 1 tbl, 2 dwg



Настоящее изобретение относится к способу получения скелетных изомеров олефинов из линейных алкенов при использовании в качестве катализатора материалов на основе кристаллических цеолитов.

Изобутилен является промышленно важным сырьем для получения различных полимеров, метакролеина и третбутиловых эфиров, используемых как высокооктановые добавки к бензинам.

В основном изобутилен содержится в C₃-C₄ фракции углеводородов, образующейся в процессах каталитического и термического крекинга, пиролиза жидких нефтепродуктов и нефтяных газов, также его получают каталитическим дегидрированием бутанов, выделяемых из газов нефтепереработки и попутных газов. Дополнительным источником изобутилена могут служить неразветвленные бутены, содержащиеся в газах пропан-бутановой фракции нефтепереработки.

Известен способ получения изобутена изомеризацией 1-бутена на цеолитных молекулярных ситах SAPO, FAPO, CoAPSO, MnAPSO, MgAPSO с низким образованием побочных продуктов, что обеспечивается добавлением в сырье воды в количестве 0,1-5 мас.% (US 5,146,035).

Известна скелетная изомеризация алкенов, имеющих в составе от 4 до 12 атомов углерода на микропористых кремнийсодержащих алюмофосфатах, содержащих бивалентные металлы цинк, магний, железо, марганец, кобальт, а также палладий в количестве 0,01-0,2 мас.% (US 5,396,015).

Известны способы скелетной изомеризации n-бутиленов в изобутилен на В-содержащих цеолитах ZSM-11, BEA и силикалите (US 5,902,920), на цеолитах ZK-5, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, SAPO-11, модифицированных Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Co (US 6,008,426).

Известны способы превращения нормальных олефинов в разветвленные олефины на цеолитных катализаторах с размером пор 4,2 Å, имеющих систему пересекающихся 8- и 10-членных каналов, выбранных из группы ZSM-35, феррьерит, дакиардит, эпистильбит, гейландит, стильбит. При этом используют как алюмосодержащие, а также изоморфно-замещенные (B, Ga, Fe) цеолиты (US 5,491,276, US 5,510,560, US 6,611,160, US 6,136,289).

Известен процесс скелетной изомеризации линейных олефинов на молекулярных ситах, выбранных из группы SAPO-11, SAPO-31, EU-1, Theta-1, морденит, Омега, Nu-10, Nu-86, Nu-87, феррьерит, ZSM-12, ZSM-23, предварительно обработанных углеводородом, имеющим 4-20 атомов углерода, с целью отложения кокса в порах цеолита (US 5,817,907).

Недостатками упомянутых выше технических решений являются низкие выходы по целевому продукту, из-за низкой селективности по целевому продукту, либо низкой конверсии. К недостаткам известных способов можно также отнести быструю дезактивацию катализаторов, трудности их регенерации и высокую стоимость.

Наиболее близким по технической сущности является способ превращения линейных алкенов бутена-1 и бутена-2 в изобутилен в присутствии H-формы цеолита феррьерит, имеющего поры диаметром 4,2 Å, в которых затруднено образование продуктов олигомеризации (US 6,323,384, 2001).

Однако приемлемой селективности по изобутену в известном способе удается достичь лишь при довольно малой конверсии n-бутенов. Кроме того, малый размер пор цеолита затрудняет выход из реакционной зоны продуктов реакции, включая прекурсоры кокса, что приводит к быстрой дезактивации катализатора.

Задачей настоящего изобретения является разработка эффективного способа

скелетной изомеризации н-бутенов, который характеризуется высокой селективностью образования изобутилена и высоким выходом целевого продукта.

Поставленная задача решается описываемым способом скелетной изомеризации н-бутена в изобутилен в газовой среде в присутствии катализатора с микро-
5 мезопористой структурой, характеризующейся долей микропор от 0,10 до 0,90 и долей мезопор от 0,90 до 0,10 при общем объеме пор 0,150-0,650 см³/г, включающем микропористые кристаллические силикаты с цеолитной структурой типа феррьерита, морденита или ZSM-23, при этом молярный состав анионного каркаса цеолита
10 отвечает формуле: T₂O₃·(20-100)SiO₂, где T - элементы, выбранные из группы: алюминий, галлий, железо.

Заявленный способ предпочтительно осуществляют в условиях непрерывного потока в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Предпочтительно процесс проводят при температуре от 200 до 400°C, давлении
15 от 0,1 до 4 МПа при скорости подачи сырья от 0,5 до 30 г/г·ч в присутствии инертного газа.

Наиболее предпочтительно процесс проводят при температуре от 300 до 400°C, давлении 0,1 МПа, скорости подачи сырья от 1 до 5 г/г·ч в присутствии азота.

При осуществлении способа в объеме независимого пункта формулы достигается
20 технический результат, заключающийся в достижении высокой конверсии н-бутена, высокой селективности образования изобутилена и повышенной стабильности катализатора в процессе. Данный результат обусловлен подбором катализаторов, структура которых обеспечивает беспрепятственный доступ исходных реагентов и
25 продуктов реакции к активным центрам и предохраняет внешнюю поверхность кристаллов от накопления продуктов уплотнения. Облегчение массопереноса молекул реагентов к активным центрам цеолита, расположенных внутри каналов цеолита, а также массопереноса продуктов реакции из зоны реакции приводит к достижению
30 высоких выходов целевого продукта и высокой стабильности катализатора.

Использование в способе заявленных цеолитных структур позволило преодолеть стерические затруднения, которые возникают при использовании цеолитных катализаторов в способе-прототипе.

Выбор предпочтительных условий проведения процесса обусловлен следующим.
35 Осуществление конверсии при более низких температурах и при более высоких скоростях подачи н-бутена и высоком давлении приводит к снижению конверсии исходного сырья. Проведение конверсии при более высоких температурах и при более низких скоростях подачи н-бутена и давлении приводит к увеличению образования
40 побочных продуктов реакции, в основном продуктов крекинга, а следовательно, к снижению селективности по целевому продукту реакции изобутилену.

Осуществление изобретения раскрыто далее в конкретных примерах его реализации со ссылкой на прилагаемые чертежи.

Фиг.1 изображает дифрактограммы исходного феррьерита и используемого в
45 процессе катализатора;

Фиг.2 изображает изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исходного феррьерита и используемого в процессе катализатора.

В общем случае способ скелетной изомеризации н-бутена осуществляют следующим
50 образом. Проводят предварительную подготовку катализатора, нагревая его в токе инертного газа (азот, гелий) до 550°C в течение 30 мин и прокаливая при этой температуре в течение 30 мин. Реактор охлаждают до температуры реакции. Н-бутен подают в реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Процесс

проводят под давлением 0,1-4 МПа, в интервале температур 200-400°С. Скорость подачи сырья выбирают в диапазоне от 0,5 до 30 г/г·ч. Скорость пропускания газоразбавителя (азота) составляет до 18 моль/моль реагента.

На выходе из реактора компонентный состав продуктов реакции определяют методом газожидкостной хроматографии.

Катализаторы с микро-мезопористой структурой, используемые в заявленном способе, можно получить согласно нижеприведенным методикам.

1-ый метод: Проводят суспендирование микропористых кристаллических силикатов с цеолитной структурой, имеющих состав $Al_2O_3 \cdot (20-100)SiO_2$, в щелочном растворе до достижения остаточного содержания цеолитной фазы в суспензии 10-90 мас.%, вводят в суспензию раствор катионного поверхностно-активного вещества, затем добавляют кислоту до образования геля и проводят гидротермальную обработку геля с выделением готового продукта. Суспендирование микропористых кристаллических силикатов осуществляют в щелочном растворе с концентрацией гидроксид-ионов 0,4-1,8 моль/л, после чего щелочную суспензию цеолита смешивают с раствором катионного поверхностно-активного вещества и добавляют кислоту до образования геля с $pH=7,5-9,0$. Гидротермальную обработку геля проводят при температуре 100-150°С при атмосферном давлении или в автоклаве в течение 10-72 ч. В качестве катионных поверхностно-активных веществ используют соли четвертичного алкиламмония состава $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NAn$, где $n=12-18$, $An-Cl, Br, HSO_4^-$. В указанных условиях обеспечивается электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженными (в результате адсорбции гидроксид-ионов) высокодисперсными фрагментами кристаллов исходного силиката и силикат-ионами и положительно заряженными мицеллами поверхностно-активного вещества. В результате этого взаимодействия формируется мезопористая фаза.

2-ой метод: Получают десилилированные образцы цеолита путем обработки феррьерита в течение 24 часов в 1,2 М щелочном растворе (NaOH) при комнатной температуре.

В результате осуществления обработки получают микро-мезопористый катализатор, который сохраняет кристаллическую структуру исходного микропористого кристаллического силиката. Это проиллюстрировано на фиг.1, где кривая 1 изображает дифрактограмму микропористого алюмосиликата со структурой FER, кривая 2 - дифрактограмму катализатора с микро-мезопористой структурой, полученного на основе алюмосиликата со структурой FER методом рекристаллизации, кривая 3 - дифрактограмму катализатора с микро-мезопористой структурой, полученного на основе алюмосиликата со структурой FER методом десилилирования, а кривая 4 - дифрактограмму алюмосиликата с известной мезопористой структурой, которая не является кристаллической.

Объем пор, долю микропор и долю мезопор рассчитывают по изотермам низкотемпературной адсорбции азота, что показано на фиг.2, где кривая 5 изображает изотерму низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для микропористого силиката со структурой цеолита FER, кривая 6 - изотерму низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для материала с микро-мезопористой структурой, полученного на основе микропористого силиката со структурой цеолита FER методом рекристаллизации, кривая 7 - дифрактограмму катализатора с микро-мезопористой структурой, полученного на основе алюмосиликата со структурой FER методом десилилирования, кривая 8 - изотерму низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для известного силиката с мезопористой структурой. Как следует из фиг.2, изотерма

адсорбции микро-мезопористого катализатора (кривая 6) подобна изотерме мезопористого катализатора (кривая 8), что говорит об образовании развитой регулярной структуры. Расположение изотерм микро-мезопористого катализатора, полученного рекристаллизацией (кривая 6), десилилированием (кривая 7) и микропористого силиката (кривая 5) указывает на увеличение объема пор в 2,5 раза в случае рекристаллизованного и 1,5 раза в случае десилилированного образцов.

Особенностью катализатора с микро-мезопористой структурой является присутствие двух типов пор - микропор (доля которых в общем объеме пор материала составляет 0,10-0,90) и мезопор (доля которых в общем объеме пор материала составляет 0,10-0,90). Наличие микропор обусловлено присутствием высокодисперсных фрагментов микропористых кристаллических силикатов, гомогенно распределенных в объеме мезопористой фазы, образованной стереорегулярной системой мезопор в случае синтеза микро-мезопористого материала методом рекристаллизации и нерегулярной системой мезопор в случае синтеза методом десилилирования.

Способы получения микро-мезопористых цеолитных структур, подобных использованным в настоящем изобретении, описаны нами ранее, например в RU 2393992, 2010, RU 2288034, 2006. Однако возможность их использования в реакциях изомеризации олефинов и достижения заявленного технического результата не известна из уровня техники.

Нижеследующие примеры иллюстрируют изобретение, но не ограничивают его.

Пример 1.

Приготовление микро-мезопористого катализатора (MMFER).

К 120 мл 1,2 моль/л раствора NaOH добавляют 20 г микропористого кристаллического алюмосиликата со структурой феррьерита с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=68$. Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 ч, после чего смешивают с раствором 31 г цетилтриметиламмоний бромида ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$) в 192 мл H_2O . К полученной смеси добавляют 24 мл 5 моль/л соляной кислоты до образования суспензии с $\text{pH}=8$. Полученную суспензию нагревают в автоклаве еще 24 ч при 110°C . По окончании гидротермальной обработки материал отделяют на фильтре, промывают дистиллированной водой, высушивают при 100°C в течение 24 ч, прокаливают при 550°C в течение 24 ч. В результате получают микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с объемом пор $0,226 \text{ см}^3/\text{г}$, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,34 и 0,66 соответственно. Полученный микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=62$ подвергают 3-кратному ионному обмену в 1 М водном растворе нитрата аммония при 80°C .

Пример 2.

Изомеризация н-бутена

Микро-мезопористый катализатор, полученный по примеру 1, помещают в проточный реактор, продувают азотом при температуре 550°C в течение 30 мин и прокаливают при этой температуре в течение 30 мин, затем снижают температуру до 200°C и подают смесь н-бутена-1 с азотом при атмосферном давлении, скорости подачи н-бутена 0,5 г/г·ч, мольном соотношении азот:н-бутен=9:1. Скорость газа разбавителя N_2 16,5 мл/мин. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 3 - сравнительный.

Аналогичен примеру 2, отличие состоит в том, что используют микропористый катализатор FER с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=68$. Эксперимент ведут при 300°C и скорости подачи н-

бутена 1 г/г·ч. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Следует отметить, что микропористый FER при любых условиях проведения эксперимента уступает по показателям микро-мезопористым катализаторам.

Пример 4-12.

5 Процесс изомеризации н-бутена проводят аналогично примеру 2, отличие состоит в том, что изменяют условия процесса: температуру, давление, скорость подачи реагентов, а также мольное соотношение азот:н-бутен. Условия проведения экспериментов и результаты представлены в таблице 1.

10 Пример 13.

Аналогичен примеру 1, отличие состоит в том, что используют раствор 0,4 моль/л NaOH. В результате получают микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с объемом пор 0,151 см³/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,90 и 0,10 соответственно.

15 Пример 14.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 13. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 15.

20 Аналогичен примеру 1, отличие состоит в том, что используют раствор 1,8 моль/л NaOH. В результате получают микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с объемом пор 0,356 см³/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,10 и 0,90 соответственно.

25 Пример 16.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 15. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 17.

30 К 120 мл 1,2 моль/л раствора NaOH добавляют 20 г микропористого кристаллического алюмосиликата со структурой феррьерита с SiO₂/Al₂O₃=20. Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 ч, после чего смешивают с раствором 31 г додецилтриметиламмоний хлорида (C₁₂H₂₅(CH₃)₃NCl) в 192 мл H₂O. К полученной смеси добавляют 23 мл 5 моль/л соляной кислоты до образования суспензии с pH=9,0. Полученную суспензию
35 нагревают в автоклаве 72 ч при 150°C. По окончании гидротермальной обработки материал отделяют на фильтре, промывают дистиллированной водой, высушивают при 100°C в течение 24 ч, прокаливают при 550°C в течение 24 ч. В результате получают микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с
40 объемом пор 0,205 см³/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,60 и 0,40 соответственно. Полученный микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с SiO₂/Al₂O₃=20 подвергают 3-кратному ионному обмену в 1 М водном растворе нитрата аммония при 80°C.

45 Пример 18.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 17. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 19.

50 Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют микропористый катализатор FER с SiO₂/Al₂O₃=20. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 20.

К 30 мл 1,0 моль/л раствора KOH добавляют 5 г микропористого кристаллического алюмосиликата со структурой феррьерита с SiO₂/Al₂O₃=68. Полученную суспензию

перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего смешивают с раствором 8,40 г октадецилтриметиламмоний бромидом ($C_{18}H_{33}(CH_3)_3NBr$) в 48 мл H_2O . К полученной смеси добавляют 25 мл 2 моль/л соляной кислоты до образования суспензии с $pH=7,5$. Полученную суспензию нагревают при атмосферном давлении 10 ч при $100^\circ C$. По окончании гидротермальной обработки материал отделяют на фильтре, промывают дистиллированной водой, высушивают при $100^\circ C$ в течение 24 ч, прокаливают при $550^\circ C$ в течение 24 ч. В результате получают микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с объемом пор $0,209 \text{ см}^3/\text{г}$, с долями микропор и мезопор в объеме пор $0,42$ и $0,58$ соответственно. Полученный микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с $SiO_2/Al_2O_3=68$ подвергают 3-кратному ионному обмену в 1 М водном растворе нитрата аммония при $80^\circ C$.

Пример 21

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 20. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 22

Десилилированный образец феррьерита получали добавлением к 30 мл 1,2 моль/л раствора $NaOH$ 10 г микропористого кристаллического алюмосиликата со структурой феррьерита с $SiO_2/Al_2O_3=68$. Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. По окончании обработки материал отделяют на фильтре, промывают дистиллированной водой, высушивают при $100^\circ C$ в течение 24 ч, прокаливают при $550^\circ C$ в течение 24 ч. В результате получают микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита с $SiO_2/Al_2O_3=34$ и объемом пор $0,186 \text{ см}^3/\text{г}$, с долями микропор и мезопор в объеме пор $0,44$ и $0,56$ соответственно. Полученный микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой феррьерита подвергают 3-кратному ионному обмену в 1 М водном растворе нитрата аммония при $80^\circ C$.

Пример 23.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 22. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 24.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что эксперимент ведут 560 час. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 25.

Аналогичен примеру 3, отличие состоит в том, что эксперимент ведут 560 час. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 26.

Приготовление микро-мезопористого катализатора MMMOR.

К 30 мл $0,48$ моль/л раствора $NaOH$ добавляют 5 г микропористого кристаллического алюмосиликата со структурой морденита с $SiO_2/Al_2O_3=100$. Полученную суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 ч, после чего смешивают с раствором 7,76 г гексадецилтриметиламмоний бромидом ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$) в 48 мл H_2O . К полученной смеси добавляют 10 мл 2 моль/л соляной кислоты до образования геля с $pH=7,5$. После гомогенизации геля в течение 0,5 ч его переносят в автоклав, который закрывают и нагревают в течение 24 ч при $110^\circ C$. По окончании гидротермальной обработки материал отделяют на фильтре, промывают дистиллированной водой, высушивают при $100^\circ C$ в течение 24 ч, прокаливают при $550^\circ C$ в течение 24 ч. В результате получают микро-мезопористый

катализатор с цеолитной структурой морденита с объемом пор 0,360 см³/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,48 и 0,52 соответственно.

Пример 27.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 26. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 28.

Приготовление микро-мезопористого катализатора MMZSM-23.

Аналогичен примеру 26, отличие состоит в том, что используют микропористый кристаллический алюмосиликат со структурой ZSM-23 с SiO₂/Al₂O₃=38. В результате получают микро-мезопористый катализатор с цеолитной структурой ZSM-23 с объемом пор 0,420 см³/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,78 и 0,22 соответственно.

Пример 29.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 28, и эксперимент проводят с использованием н-бутена-2. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 30.

Аналогичен примеру 28, отличие состоит в том, что для приготовления микро-мезопористого катализатора (FeAlMMFER) используют микропористый кристаллический железоалюмосиликат со структурой цеолита FER, гель с pH=8 получают добавлением 10 мл 2 моль/л соляной кислоты и гидротермальную обработку проводят в течение 24 часов. В результате получают катализатор со структурой цеолита FER, состава Al₂O₃*Fe₂O₃*50SiO₂, объемом пор 0,650 см³/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,30 и 0,70 соответственно.

Пример 31.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 30. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 32.

Аналогичен примеру 26, отличие состоит в том, что для приготовления микро-мезопористого катализатора (GaMMFER) используют 1,5 моль/л раствор NaOH, микропористый кристаллический галлосиликат со структурой цеолита FER, в качестве темплата применяют 8,40 г октадодecilтриметиламмоний бромид (C₁₈H₃₇(CH₃)₃NBr).

В результате получают катализатор со структурой цеолита FER, с отношением SiO₂/Ga₂O₃=50, объемом пор 0,450 см³/г, с долями микропор и мезопор в объеме пор 0,36 и 0,64 соответственно.

Пример 33.

Аналогичен примеру 4, отличие состоит в том, что используют катализатор, описанный в примере 32. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Результаты, полученные при осуществлении изобретения (см. таблицу), показывают, что нами разработан эффективный способ скелетной изомеризации н-бутенов, который характеризуется высокой конверсией н-бутена, высокой селективностью по изобутилену и высоким выходом целевого продукта.

Таблица 1

№ примера	Катализатор	Т, °С	Р, МПа	Массовая скорость подачи, г/г·ч	Время реакции, ч	азот: н-бутен, моль:моль	Свойства катализатора с микро-мезопористой структурой			Конверсия н-бутенов, %	Выход изобутена, мас.%	Селективность по изобутену, мас.%
							объем пор, см ³ /г	доля микропор	доля мезопор			
2	MMFER	200	0,1	0,5	1	9:1	0,226	0,34	0,66	15	13	85
3	FER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,123	1,00	0,00	45	24	53
4	MMFER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,226	0,34	0,66	66	41	62
5	MMFER	400	0,1	5,0	1	9:1	0,226	0,34	0,66	49	38	77
6	MMFER	350	0,1	2,0	1	9:1	0,226	0,34	0,66	65	39	60
7	MMFER	300	4,0	2,0	1	9:1	0,226	0,34	0,66	34	5	15
8	MMFER	300	0,1	1,0	1	4:1	0,226	0,34	0,66	68	35	52
9	MMFER	250	0,1	2,0	1	9:1	0,226	0,34	0,66	27	22	80
10	MMFER	300	0,1	1,0	1	0	0,226	0,34	0,66	49	20	41
11	MMFER	300	0,1	1,0	1	1:18	0,226	0,34	0,66	65	42	65
12	MMFER	350	0,1	30,0	1	9:1	0,226	0,34	0,66	30	24	79
14	MMFER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,151	0,90	0,10	65	34	52
16	MMFER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,356	0,10	0,90	65	36	55
18	MMFER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,205	0,60	0,40	69	32	46
19	FER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,133	1,00	0,00	57	24	42
21	MMFER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,206	0,42	0,58	65	41	63
23	MMFER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,186	0,44	0,56	68	33	48
24	MMFER	300	0,1	1,0	560	9:1	0,226	0,34	0,66	51	45	89
25	FER	300	0,1	1,0	560	9:1	0,133	1,00	0,00	10	9	84
27	MMMOR	300	0,1	1,0	1	9:1	0,360	0,48	0,52	73	37	51
29	MMZSM-23	300	0,1	1,0	1	9:1	0,420	0,78	0,22	68	39	57
31	FeAlMMFER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,650	0,30	0,70	58	37	64
33	GaMMFER	300	0,1	1,0	1	9:1	0,450	0,36	0,64	59	37	62

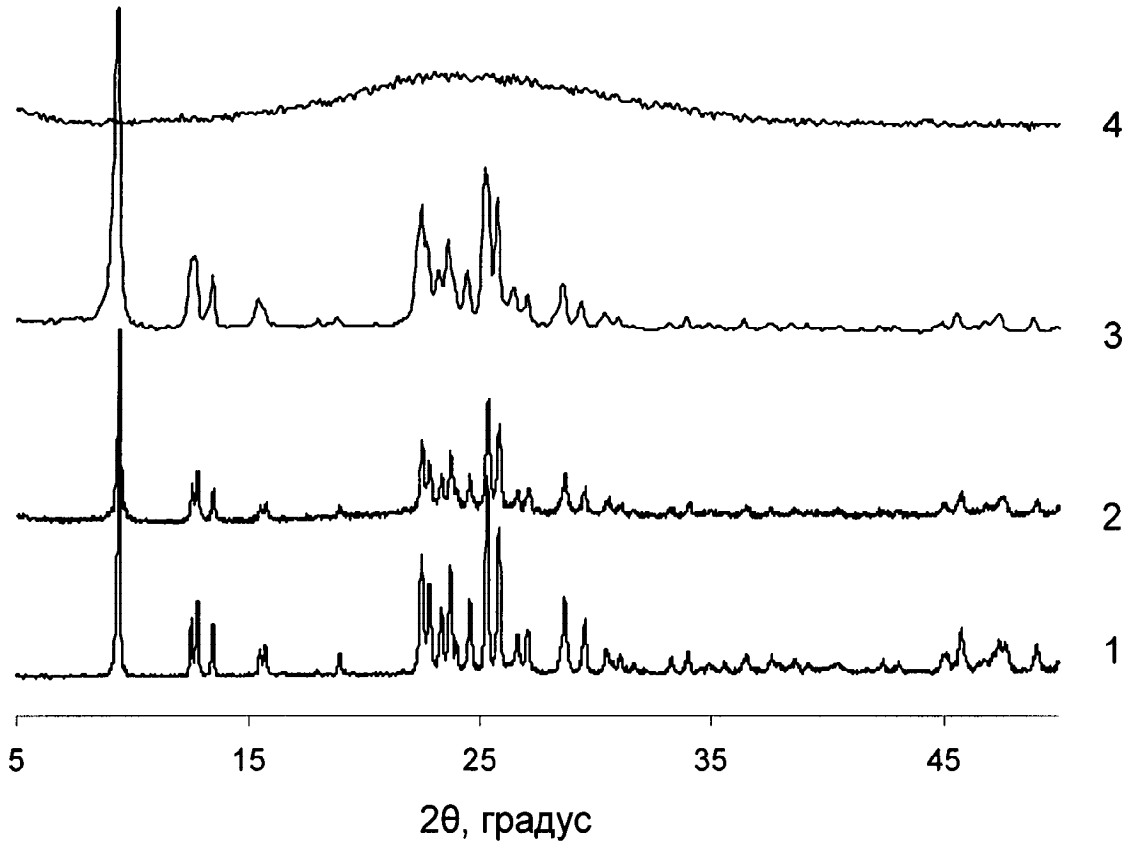
Формула изобретения

1. Способ скелетной изомеризации н-бутенов в изобутилен в газовой среде, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии катализатора с микро-мезопористой структурой, характеризующейся долей микропор от 0,10 до 0,90 и долей мезопор от 0,90 до 0,10 при общем объеме пор 0,150-0,650 см³/г, включающем микропористые кристаллические силикаты с цеолитной структурой типа феррьерита, морденита или ZSM-23, при этом молярный состав анионного каркаса цеолита отвечает формуле: T₂O₃·(20-100)SiO₂, где Т - элементы, выбранные из группы: алюминий, галлий, железо.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс осуществляют в условиях непрерывного потока в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре от 200 до 400°С, давлении от 0,1 до 4 МПа при скорости подачи сырья от 0,5 до 30 г/г·ч в присутствии инертного газа.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре от 300 до 400°С, давлении 0,1 МПа, скорости подачи сырья от 1 до 5 г/г·ч в присутствии азота.



Фиг.1