

Алкілування ізобутану бутенами

Л.К. Патриляк, В.О. Іонін

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

До огляду увійшли останні публікації з алкілування ізобутану олефінами на рідких і твердих кислотних катализаторах. Розглянуто історію виникнення промислового процесу, методи вдосконалення існуючих технологій та хімію алкілування, включаючи механізми рідкокислотного і твердокислотного процесів. Наведено останні досягнення у гетерогенно-каталітичному алкілуванні.

Процес алкілування ізобутану бутенами реалізовано у промисловості наприкінці 30-х років минулого століття [1, 2] практично одночасно з широкомасштабним становленням каталітичного крекінгу на алюмосилікатних катализаторах [3]. Алкілування не лише дає змогу утилізувати основну частину крекінгових газів – бутан-бутенову фракцію, а й робить таку утилізацію винятково ефективною: в її результаті отримують переважно суміш триметилпентанів (ТМП) – компонентів з октановим числом на рівні 100 пунктів. А тому алкілування надзвичайно вдало доповнює процес каталітичного крекінгу за прямим призначенням останнього. Завдяки цьому слідом за невідпинним нарощуванням потужностей крекінгу так само невідпинно зростають алкілувальні потужності. На сьогодні їх доведено майже до 75 млн т алкілату за рік, що становить близько 10 % усього обсягу продукovanого у світі бензину. Основна маса установок алкілування (загальною продуктивністю близько 50 млн т) зосереджена у США (алкілування за величиною витрат на катализатори посідає тут друге місце після крекінгу – \$ 565 і 340 млн на 2003 р. відповідно [4]), тоді як у Європі виробництво алкілату не перевищує 10 млн т, а у доперебудованому СРСР воно сягало лише 0,6 млн т. Українська нафтопереробка за наявності трьох установок каталітичного крекінгу загальною річною продуктивністю близько 3,5 млн т за сировиною зовсім не має процесів алкілування, тоді як утилізація бутан-бутенової фракції могла б давати щорічно 200–250 тис. т алкілату, а це збільшило б загальний бензиновий ресурс країни на 600–700 тис. т за рік.

Історія виникнення промислового процесу

Можливість каталітичного алкілування парафінів олефінами на прикладі взаємодії гексану з етенном із використанням хлориду алюмінію, промотованого соляною кислотою, було встановлено в 1933 р. V. Ipatieff і A. Grosse [1]. А вже у 1938 р. цей катализатор було покладено в основу промислового процесу. Якщо у період становлення алкілування в ролі катализаторів використовували сильні кислоти Льюїса (згаданий вже $AlCl_3$ чи BF_3 в різних комбінаціях з носіями протона – HCl , HF або H_2O [1, 2]), то у 1942 р. цими ж авторами

процес було реалізовано за кімнатної температури та наявності надлишку іншого катализатора – концентрованої сірчаної кислоти, у 1945 р. цей спосіб було запатентовано [5].

У СРСР промислову установку алкілування ізобутану легкими олефінами на H_2SO_4 вперше було запущено у 1942 р. Загалом процес характеризувався низькою селективністю, надзвичайно великими витратами кислоти, яка до того ж спричинювала значну корозію реакторів емнісного типу і, як наслідок, алкілбензини мали високу собівартість [6].

Під час другої світової війни у США для задоволення зростаючих потреб у високооктановому авіаційному бензині стали використовувати активнішу, фтористоводневу кислоту, що дало змогу крім бутенів включити в алкілування також пропен і пентени. Останнє помітно сприяло збільшенню випуску високоякісних бензинів. Витрати катализатора при цьому вдалось скоротити на 2 порядки порівняно з витратами сірчаної кислоти – зі 100–200 до 0,7 кг на 1 т алкілату [7, 8].

У наступні десятиліття у зв'язку з подальшим зростанням попиту на авіаційний бензин і підвищенням вимог до автомобільних бензинів відбулось удосконалення технології алкілування, а будівництво установок пережило справжній бум. Було розроблено чимало спеціальних катализаторів алкілування ізопарафінів олефінами C_3 – C_5 , проте вони не витримали конкуренції з концентрованими сірчаною та фтористоводневою кислотами. Правда, на деяких заводах для алкілування ізобутану етенном використовують катализатори Фріделя–Крафтса [9].

З метою заміни сірчаної і фтористоводневої кислот реакцію алкілування парафінів олефінами інтенсивно досліджують на твердих, переважно цеолітичних катализаторах [10–27].

Незважаючи на посилену до себе увагу, поки що проблема задовільно не вирішується: прийнятні показники реакції на твердому катализаторі досягаються лише за високих (1000÷5000:1) співвідношень ізобутан/бутени на шарі катализатора. Ця умова може бути витримана лише в разі постійної відгонки надлишко-

вого ізобутану від продуктів реакції, що є енергетично невіддільним і відразу переводить процес у неконкурентоспроможний. Проте й за таких ідеальних умов тривалість міжрегенерацийного періоду роботи каталізатора не перевищує 8–10 год [11], що теж неприйнятно з практичних позицій [28]. За технологічно ж прийнятних співвідношень компонентів на рівні (5–20):1 тривалість міжрегенерацийного періоду взагалі не виходить за межі 20–30 хв [29].

Причина низької працездатності твердих каталізаторів полягає у незіставимо високій адсорбційній здатності бутенів як ненасичених структур на кислотних центрах каталізатора порівняно з адсорбційною здатністю ізобутану. Через це ізобутан спроможний скласти лише дуже слабку конкуренцію бутенам на поверхні каталізатора і то лише за наведених високих його надлишків у реакційній суміші. Така ситуація має своїм наслідком значні концентрації бутенів на поверхні каталізатора, що веде до інтенсивного утворення олігомеризату, який у подальшому перетворюється в кокс, а останній блокує активні центри.

Вдосконалення існуючих промислових технологій

Процес сірчано-кислотного алкілування порівняно з фтористоводневим є екологічно безпечнішим, проте характеризується, як зазначалось, значно більшими витратами каталізатора на одиницю цільової продукції та потребує спеціальних вузлів регенерації кислоти. Технологія алкілування з використанням сірчаної кислоти є достатньо відпрацьованою і за останні кілька десятиліть практично не змінилась. Її вдосконалення спрямоване на зниження витрат кислоти й оптимізацію процесу регенерації останньої [30, 31].

Підвищена небезпечність фтористоводневої кислоти як каталізатора алкілування зумовлена її високою токсичністю й леткістю, що в разі аварійних викидів із промислових установок створює небезпеку не лише для обслуговуючого персоналу, а й для довкілля. Однак оскільки HF є активнішим і дешевшим каталізатором, продовжуються спроби зробити цей процес безпечнішим і більш керованим. Запропоновано декілька добавок, які сприяють зниженню леткості фтористоводневої кислоти, що зменшує попадання HF в атмосферу внаслідок негерметичності реакційної апаратури [9].

У промисловому масштабі протестовано дві технології з використанням добавок. Так, фірми "Техасо" (США) та UOP (США) презентували технологію "ALKAD" [32–34], в якій застосовують добавку, хімічний склад якої детально не подано, але зазначається, що вона є продуктом взаємодії фтористоводневої кислоти з амінами [35]. Фірми "Phillips" (США) і "Mobil" (США) розвивають технологію "ReVAR" з іншою добавкою [36, 37], назва і склад якої також не публікуються. Разом з тим відомо, що фірма "Phillips" (США) володіє патентами на процес алкілування з використанням фтористоводневої кислоти за наявності суль-

фонів і сульфоланів [38–44].

Відносно новою в гомогенно-каталітичному алкілуванні є двостадійна технологія [45], за якою в першому реакторі обмежена кількість кислоти реагує з вуглеводневою сировиною, що містить *n*-бутени, з утворенням проміжного продукту – *втор*-бутилового ефіру, тоді як сам алкілат отримують у другому, додаючи до суміші з першого реактора потрібну кількість сірчаної кислоти й ізобутану. Використання такої технології дає змогу підвищити якість алкілату: його октанове число сягає 99–101 пунктів.

Щоправда, при використанні ізобутену як алкілуючого агента октанове число алкілату знижується до 93–94 пунктів за дослідницьким методом через домінування реакції полімеризації над реакцією утворення *трет*-бутилового етеру. В разі пропену утворюються переважно диметилпентани, які також характеризуються відносно невисокими октановими числами.

Двостадійний процес порівняно з одностадійним забезпечує вищу якість алкілату за нижчого співвідношення ізобутан/бутени й помірного або низького рівня витрат кислоти.

Ведуться дослідницькі роботи із застосуванням каталізатора на основі твердої HF у вигляді полімерного комплексу [46].

Хімія алкілування ізопарафінів олефінами

Одним із фундаментальних аспектів дослідження процесу алкілування є розвиток уявлень про механізм його перебігу [47, 48]. Окремо розглядають механізми алкілування ізобутану бутенами для гомогенно-каталітичної реакції з використанням рідких кислот як каталізаторів і для гетерогенно-каталітичної, коли процес реалізують на твердих каталізаторах.

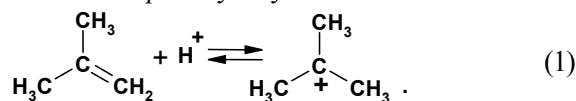
Механізм алкілування з використанням рідких кислот. Існують різні погляди на механізм гомогенно-каталітичного алкілування ізобутану олефінами. Піонером у цій галузі виступив В.М. Іпатьєв [49]. Він розглядав утворення алкілату через стадію виникнення кислотних етерів. Проте цей підхід не дає змоги задовільно трактувати низку експериментальних даних.

У 1941 р Р. Caesar і А. Fransis [50] запропонували механізм алкілування шляхом розриву C–C-зв'язку молекули ізобутану з утворенням метильного та ізопропільного радикалів. Цей механізм пояснює формування продуктів від C₅ до C₉ і вище, проте на його основі теж не вдається інтерпретувати багато особливостей цієї реакції.

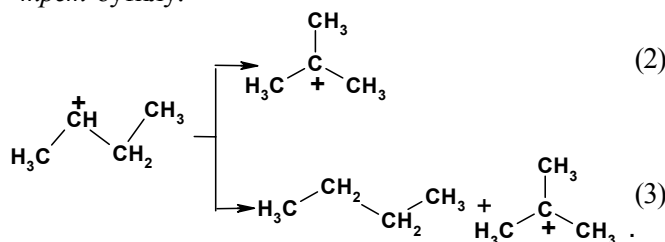
Дуже продуктивним поштовхом для розроблення механізму алкілування став підхід F. Whitmore [51], який запропонував концепцію карбенієвих іонів як продуктів взаємодії олефінів і кислот Бренстеда.

У 40-х роках XX ст. Z. Schmerling [52–55], ґрунтуючись на підходах Уітмора, дав найповніше трактування експериментальних даних, отриманих при вивченні кислотного алкілування, на основі ланцюгового механізму.

За Л. Шмерлінгом, на прикладі ізобутену як алкілюючого агента початковою стадією реакції є утворення карбеній-іона *трет*-бутилу:

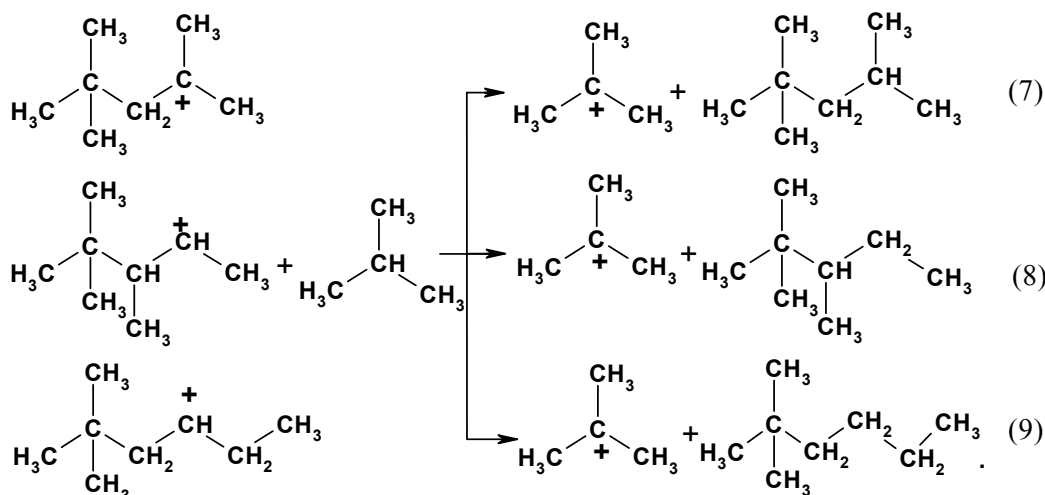
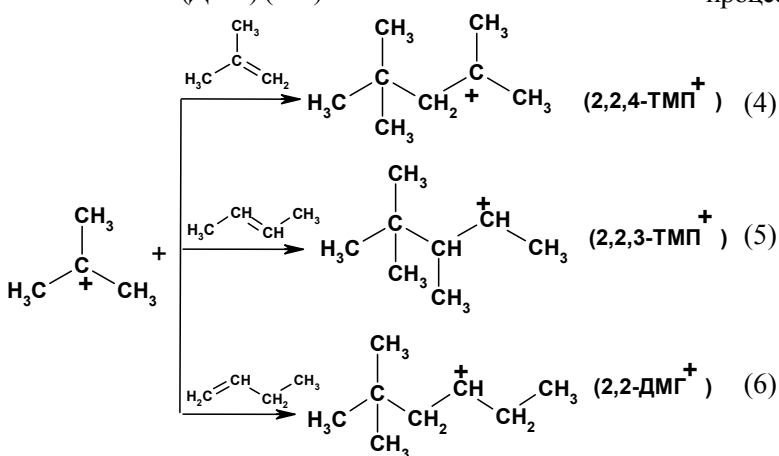


У випадку бутену-1 і бутену-2 протонування олефіну веде до утворення карбокатиона *втор*-бутилу, який шляхом метильного зсуву чи відриву гідрид-іона від молекули ізобутану дає стабільніший карбокатион *трет*-бутилу:



Причому вважається, що в разі використання суміші бутену-1 та бутену-2 вони спочатку зазнають швидкої ізомеризації з утворенням термодинамічно рівноважної суміші ізомерів.

Наступним етапом є взаємодія карбокатиона *трет*-бутилу з молекулою олефіну, що веде до виникнення відповідних карбокатионів C_8 – прекурсорів ТМП і диметилгексанів (ДМГ) (4–6):



Прекурсори C_8^+ , як такі або ж після ізомеризації, відривають гідрид-іони від молекул ізобутану з утворенням цільових продуктів за одночасного відновлення карбокатиона *трет*-бутилу як активного начала ланцюга перетворення (7–9).

Як видно з наведеного механізму, основним продуктом алкілювання ізобутану ізобутеном має бути 2,2,4-ТМП, ізобутану бутеном-2 – 2,2,3-ТМП, ізобутану бутеном-1 – 2,2-ДМГ. Проте це не підтверджується ні реальним складом алкілатів, отриманих при алкілюванні ізобутану індивідуальними бутенами, ні рівноважним складом реакційних сумішей [47, 56–59]. Так, при алкілюванні ізобутану бутеном-2 2,2,3-ТМП утворюється лише в домішкових кількостях, тоді як 2,2-ДМГ при алкілюванні ізобутану бутеном-1 не утворюється взагалі – у продуктах алкілювання переважає 2,2,4-ТМП. Отже, реальний розподіл продуктів реакції є зовсім іншим, ніж це впливає з механізму Шмерлінга.

Для пояснення цих розбіжностей у розглянутій механізм перед завершальною стадією було введено стадії внутрішньомолекулярного гідридного переносу та метильного зсуву, тобто перегрупування Вагнера-Мейєрвейна [55], що чисто якісно дало змогу прийти до повного набору ізомерів ТМП.

Перебіг реакції алкілювання, а відповідно, і її механізм, як відомо, значно ускладнюються вторинними процесами, які до того ж помітно знижують якість алкілату. До цих реакцій належать полімеризація (олігомеризація) бутенів, диспропорціонування, крекінг, вторинне алкілювання та самоалкілювання. У сукупності ці реакції дають так звані аномальні продукти, молекулярна маса яких не дорівнює сумі молекулярних мас парафіну й олефіну [55].

Протягом останніх десятиліть показано, що механізм алкілювання істотно відрізняється від простого ланцюгового механізму, особливо у разі використання сірчаної кислоти як каталізатора. Доведено, що на свіжій кислоті на початкових стадіях реакції інтенсивніше реагують бутени [60], а ізобутан включається в кін-

цеві стадії з утворенням ТМП.

Крім того, слід відзначити, що простий ланцюговий механізм не пояснює деградації ТМП за контакту з сірчаною кислотою та не дає відповіді на питання про вплив її концентрації на якість алкілату [61–64]. А тому для повнішого розуміння механізму потрібно знати роль кислоти та кислоторозчинних вуглеводнів (так званого червоного масла) у процесі алкілування.

Інформативним у цьому відношенні стало дослідження індукційного періоду реакції, що дало змогу пов'язати низькі стартові конверсії сировини з недостатньою реакційною здатністю ізобутану в початковий період [63].

Зроблено припущення [63, 65], що ненасичені продукти, які утворюються на початковому етапі, сприяють збільшенню розчинності ізобутану або беруть участь у реакціях переносу водню.

Ф. Олбрайт і А.Р. Голдсбі зі співробітниками [59] на основі серії досліджень запропонували повніший механізм алкілування, в якому основною проміжною сполукою є карбокатион *ізо*-C₁₆⁺. При його крекінзі виникають карбокатиони *і*-C₅⁺ та *і*-C₆⁺, а карбокатиони *трет*-бутилу утворюються з “червоного масла” й ізобутану або з ізоалкільного катіона та ізобутану.

У реакційній схемі Олбрайта ТМП формуються кількома шляхами: за стадіями (4) і (5) або через β-розпад ізоалкільних карбокатионів *і*-C₁₂⁺, *і*-C₁₆⁺ чи ще важчих. При цьому також утворюються ізоалкільні карбокатиони C₅⁺–C₈⁺, рівно як й ізоолефіни.

Продукти більшої молекулярної маси (C₉ і вище) виникають в основному внаслідок полімеризації олефіну в кислому середовищі, оскільки розчинність ізобутану в кислоті є дуже низькою. Полімерні продукти, крекуючись, дають вуглеводні C₉–C₁₀, які переважають у цій фракції.

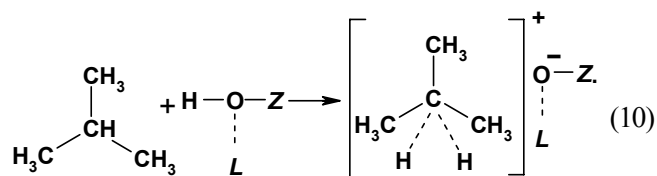
Такий механізм значною мірою прояснює роль “червоного масла” в перебігу алкілування. Його високомолекулярні компоненти зі спряженими подвійними зв'язками сприяють переносу гідрид-іона від молекули ізобутану до ізоалкільного карбокатиона в разі використання в ролі каталізатора сірчаної кислоти. У випадку фтористоводневої кислоти гідридний перенос реалізується легше, оскільки HF розчиняє ізобутан значно краще.

Механізм алкілування на твердих каталізаторах. Наведений ланцюговий механізм Шмерлінга, легко пояснюючи утворення карбокатиона *трет*-бутилу, не дає, однак, змоги оцінити роль каталізатора на стадії міжмолекулярного гідридного переносу та не проливає світла на механізм дезактивації каталізатора. Крім того, деякі експериментальні дані з алкілування ізобутану бутенами на твердих каталізаторах не вкладаються в механізм Шмерлінга. Зокрема, на них не помічено ізомеризації бутену-1 в бутен-2 за високих ступенів розбавлення ізобутаном бутену-1. За цих умов контакт бутену-1 з активними центрами каталізатора усклад-

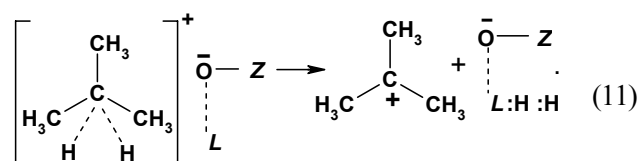
нюється, реакції олігомеризації та ізомеризації пригнічуються, проте це не справляє негативного впливу на перебіг самої реакції алкілування [11].

Ґрунтуючись на цих спостереженнях, у 80-х роках ХХ ст. дійшли висновку, що першою стадією алкілування є протонування не олефіну, а ізопарафіну по третинному атому вуглецю [11]. У результаті утворюється карбокатион *трет*-бутилу з пентакоординованим третинним атомом вуглецю [11, 66]. Факт формування пентакоординованих атомів вуглецю в молекулах парафіну було доведено раніше Г. Ола [67, 68].

Якщо через *L* та Н–О–*Z* позначити кислотні центри Льюїса та Бренстеда, то першу стадію механізму алкілування можна зобразити таким чином:



Утворений неklasичний карбокатион з пентакоординованим атомом вуглецю є напруженою, пересиченою за воднем структурою, від якої льюїсів кислотний центр може відірвати 2 атоми водню разом з електронною парою, що веде до класичного карбокатиона *трет*-бутилу:



Взаємодіючи з олефінами, карбокатион *трет*-бутилу утворює ізоалкільний карбокатион C₈⁺ за аналогією зі стадіям (4–6) механізму Шмерлінга. Шляхом внутрішньомолекулярного гідридного переносу та метильних зсувів відповідно до зазначених перегрупвань Вагнера–Мейервейна отримуємо весь набір ізомерних ТМП, а обидва атоми водню, зв'язані з центром Льюїса, на завершальній стадії перерозподіляються у вигляді протона й гідрид-іона між центром Бренстеда та карбокатионом C₈⁺, відновлюючи бренстедів і льюїсів центри каталізатора.

Разом з тим кислотний центр Льюїса може незворотно утримувати атоми водню. У цьому разі карбокатион C₈⁺ віддасть каталізаторові протон, перетворюючись у ненасичений вуглеводень C₈ з відновленням кислотного центра Бренстеда, а льюїсів кислотний центр тою чи іншою мірою втратить свою кислотну силу і не промотуватиме належним чином стадію трансформування неklasичного карбокатиона у класичний. Крім того, індукційний вплив льюїсових центрів на центри Бренстеда знижується, що призводить до ще більшого падіння активності каталізатора. Ці міркування підкріплюються роботами [11, 69], в яких виявлено отрую-

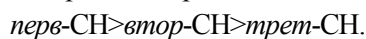
ючу дію водню на каталізатор.

Недоліком останнього механізму є теж невідповідність експериментального розподілу продуктів алкілювання їх прогнозованому розподілу, якщо не вдаватись до дещо невизначених перегрупувань Вагнера-Мейсвейна.

З позицій механізму реакції великий інтерес становлять праці J. Sommer та співавт. [70–72], в яких показано, що при контакті ізобутану з D_2SO_4 за кімнатної температури впродовж 13 год обмінюється близько 50 % атомів водню при первинних вуглецевих атомах і всього 0,7 % водневих атомів при третинних атомах вуглецю, тоді як у разі використання дейтерованої форми цеоліту Y або ZSM-5 здатність до обміну демонструють винятково атоми водню при первинних вуглецевих атомах [70–73]. Явище пояснюється авторами на основі правила Марковникова.

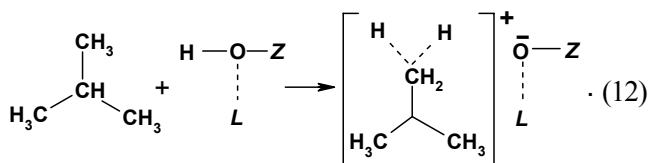
На думку авторів праці [74], первинні атоми мають значні переваги над третинними з погляду доступності до активних центрів каталізатора.

На особливостях первинних атомів вуглецю загострюють увагу також D. Farcasiu та P. Lukinskas [75]. На основі теоретичних розрахунків вони вибудували наступний ряд активності для атомів водню при первинних, вторинних і третинних атомах вуглецю:

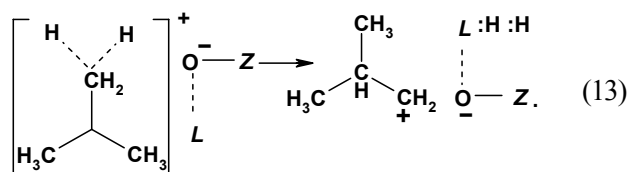


Грунтуючись на теорії Ола, яка не робить різниці з точки зору легкості протонування C–H-зв'язків при первинних, вторинних або третинних атомах вуглецю, в сукупності зі своєрідністю дейтерообміну та стеричними факторами, автори [74] висунули ідею протонування C–H-зв'язків при первинних вуглецевих атомах. Утворений внаслідок цього інтермедіат може бути стабілізований негативно зарядженими позиціями цеолітної ґратки цеоліту. В загальних рисах механізм реакції може бути передано такими стадіями.

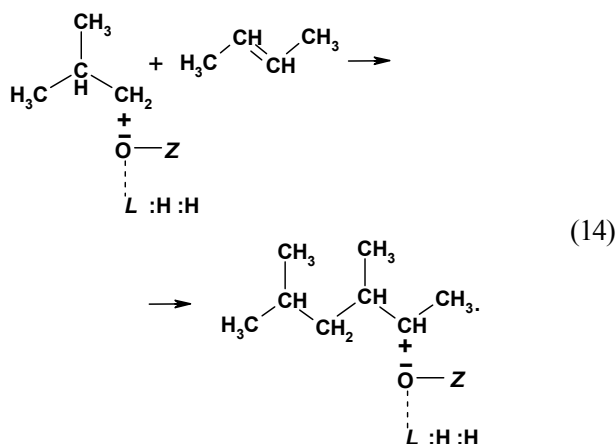
Протонування ізобутану по метильній групі:



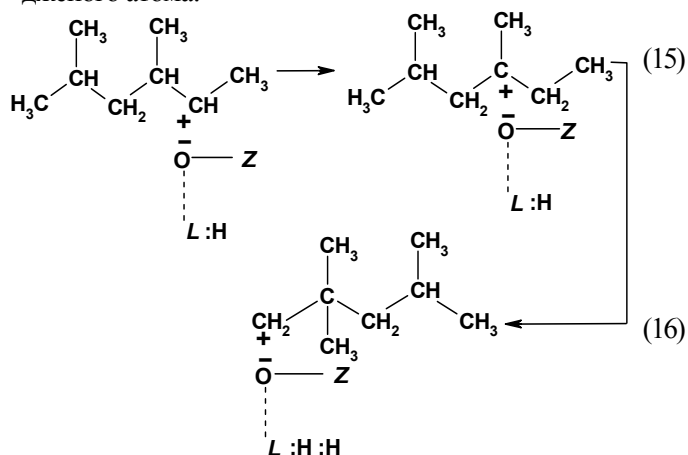
Далі напружена пентакоординувана структура віддає молекулу водню на льюїсовому центрі:



Якщо в подальшому виходити з бутенів-2 як алкілюючих агентів, то стабілізований цеолітом первинний карбокатион стадії (13) сполучається з молекулою бутену-2 до вторинного ізоалкільного карбокатиона C_8^+ :

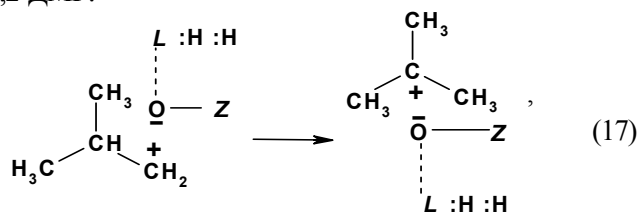


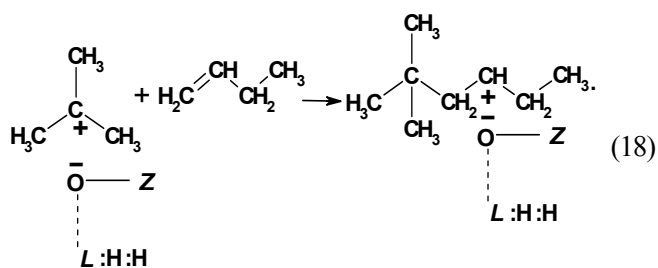
Авторами [74] постульовано, що лише первинні карбокатиони не зазнають просторових ускладнень щодо отримання гідрид-іона від центру Льюїса. А тому для перетворення вторинного карбокатиона стадії (14) у первинний потрібні внутрішні перегрупування, які відбуваються шляхом внутрішньомолекулярного гідридного переносу водню або зсуву будь-якої алкільної групи, яка розташована в β -положенні відносно зарядженого атома:



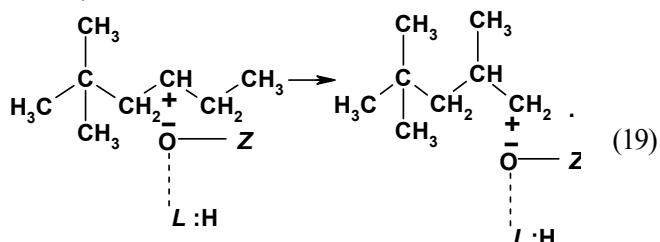
Карбокатион стадії (16) без будь-яких просторових ускладнень перетворюється у 2,2,4-ТМП, отримуючи гідрид-іон від льюїсового кислотного центру.

Зауважимо, що утворення 2,2,4-ТМП у випадку бутену-1 як алкілюючого агента автори праці [74] бачать як попередню трансформацію первинного бутильного карбокатиона стадії (13) у третинний шляхом переходу гідрид-іона третинного атома вуглецю до зарядженого вуглецевого атома, після чого утворюється прекурсор 2,2-ДМГ:



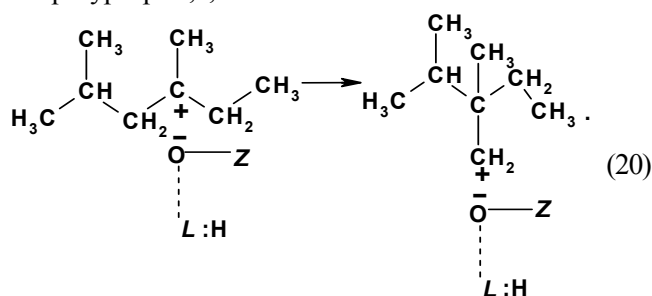


Однак прекурсор 2,2-ДМГ шляхом переносу метильної групи, що знаходиться у β -положенні до зарядженого атома вуглецю, переходить у прекурсор 2,2,4-ТМП:

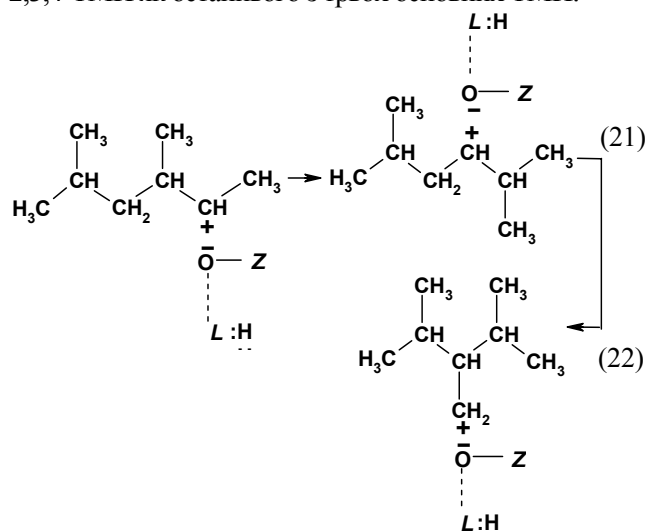


Прекурсор стадії (19) як первинний карбокатион перетворюється в молекулу 2,2,4-ТМП.

Переміщенням пропільної групи карбокатион стадії (15) може ізомеризуватись до первинного карбокатиона – прекурсора 2,3,3-ТМП:



Подібно до цього від карбокатиона стадії (14) приходимо до первинного карбокатиона – прекурсора 2,3,4-ТМП як останнього з трьох основних ТМП:



Розглянуті варіанти вичерпують можливі перегрупування, якщо керуватись правилом β -розпаду. Звідси випливає, що це фундаментальне правило не дає шляху

прямого утворення 2,2,3-ТМП – основного продукту, який мав би виникати за запропонованими раніше механізмами. Отже, новий механізм цілком узгоджується з домішковим вмістом 2,2,3-ТМП в алкілатах.

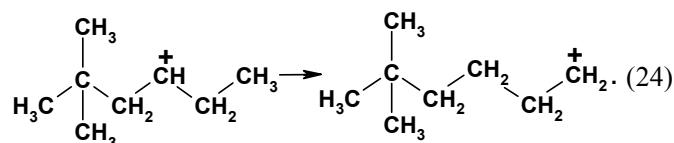
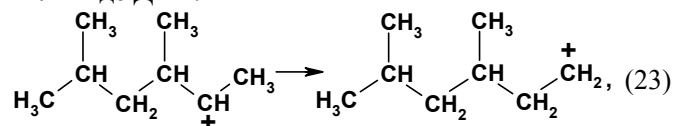
А тому уявлення стосовно ключової ролі первинних карбокатионів у процесі алкілування перебувають у добрій відповідності з експериментально знайденим розподілом реакційних продуктів.

Найімовірнішою причиною утворення первинного карбокатиона є неспроможність кислотного центра Бренстеда, локалізованого на поверхні цеоліту, запропонувати відносно екранований CH_3 -групами $\text{C}-\text{H}$ зв'язок третинного вуглецевого атома молекули ізобутану, тобто причина є чисто стеричною [74].

Згідно з наведеним механізмом, не менш важливою є роль первинних карбокатионів на завершальних стадіях алкілування. Як зазначалось, відносно ізольовані вторинні та третинні вуглецеві атоми карбокатионів $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ не можуть отримати гідрид-іони від льюїсових центрів для переходу в молекули ізооктанів. На основі сформульованих принципів приходимо до основних, реально детектованих продуктів реакції через мінімальну кількість стадій.

З погляду механізму реакції, дуже цікавими є дані з алкілування ізобутану лінійними бутенами на цеолітному каталізаторі у вакуумі [76], коли час контакту всіх інгредієнтів системи з поверхнею зразка становить соті частки секунди. Можна припустити, що за цих умов не можуть реалізуватись усі проміжні стадії реакції, особливо ті, що стосуються переміщень алкільних фрагментів. Це дає змогу, по суті, фіксувати проміжні продукти перетворення. Особливістю розподілу продуктів вакуумного алкілування є відсутність серед них одного з трьох основних компонентів – 2,2,4-ТМП, а також на порядок вищий від звичайного вміст ДМГ.

Очевидно, за достатнього часу перебування інтермедіатів на активному центрі каталізатора стадії (14) – (22) реалізуються в повному обсязі. Навпаки, в разі дуже обмеженої тривалості контакту реагуючих молекул з активними центрами перетворення, скоріш за все, обмежується лише водневим переносом після стадій (14) і (18), що виключає утворення 2,2,4-ТМП, а веде тільки до ДМГ:



Таким чином, останній механізм, доповнений стадіями (23) і (24), дає змогу пояснити обидва найважливіші феномени вакуумного алкілування – відсутність 2,2,4-ТМП в алкілаті та високий вміст у ньому ДМГ [76, 77].

Наведені механізми впливають з наявності на поверхні каталізатора кислотних центрів як Бренстеда, так і Льюїса з означенням ролі кожного типу центрів.

Водночас, запропоновано механізм активації ізобутану через відрив гідрид-іона від ізобутанової молекули на кислотному центрі Льюїса з утворенням відповідно карбокатиона *трет*-бутилу [12, 13, 78]. Наявність центрів Бренстеда автори вважають не обов'язковою, більш того, небажаною, оскільки це, на їх думку, посилює процеси дезактивації за рахунок інтенсифікації нецільових, олігомеризаційних перетворень бутенів. Однак переконливого підтвердження такі підходи не знаходять: каталізатори, що на додаток до центрів Льюїса не вміщують центрів Бренстеда, в алкілуванні ізобутану бутенами працюють незадовільно.

Останні досягнення у гетерогенно-каталітичному алкілуванні

Кислотні цеоліти і тверді суперкислоти, використання яких в алкілуванні ізобутану бутенами запропоновано у 1970-ті роки [79, 80], розглядають як найімовірніші замітники рідких кислот.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (ІБОНХ НАН України) був серед піонерських наукових установ у вивченні алкілування на твердих каталізаторах – з середини 70-х років минулого століття він підключився до вирішення цієї проблеми [77, 81–86].

Роботи інституту співзвучні з дослідженнями інших авторів, спрямованими на заміну сірчаної та фтористоводневої кислот твердими каталізаторами [8–24, 87–95]. Основні зусилля докладаються в напрямках синтезу твердих каталізаторів, оптимізації умов алкілування, а також розкриття механізму реакції.

Пошук оптимальних умов алкілування. Випробування каталізаторів алкілування є дуже непростою процедурою у зв'язку із згаданою вже великою схильністю бутенів до олігомеризації та полімеризації на тих самих кислотних центрах, які ведуть алкілування. Найефективнішим способом запобігання процесу конденсації бутенів є забезпечення високих співвідношень ізобутан/бутени в зоні конверсії.

Реакторне оформлення процесу. Більшість дослідників використовує просту техніку випробування. Найпоширенішими є проточні системи, у яких термоактивований каталізатор змочують ізобутаном, а відтак, на змочений шар подають ізобутан-бутенову суміш з низьким (на рівні 10) співвідношенням ізобутан/бутени [29]. За таких умов каталізатор працює задовільно лише лічені хвилини. Умови реакції є настільки неадекватними, що практично неможливо виявити специфіку дії того чи іншого каталізатора, особливості перебігу реакції.

У 1972 р. було запропоновано автоклавний спосіб випробування [79], який використовують донині [23, 78]. Його суть полягає в тому, що на активований в автоклаві каталізатор напускають ізобутан. На відміну

від проточного варіанта тестування, який дає змогу лише змочити шар активованого каталізатора ізобутаном, автоклавний метод надає можливість вводити в автоклав велику кількість ізобутану порівняно з масою каталізатора. При наступному дозуванні бутенів співвідношення ізобутан/бутени є високим, може бути навіть дуже високим, тим більше, що бутени безперервно випрацьовуються. Основний недолік цього способу полягає в тому, що продукти реакції залишаються в автоклаві, а вони отруююче діють на каталізатор [11].

Найадекватнішим на сьогодні є проточно-циркуляційний режим алкілування з внутрішньореакторною циркуляцією ізобутану, вперше детально описаний у праці [96]. Метод створює дуже високі (до 5000 і вище) співвідношення ізобутан/бутени на шарі каталізатора за безперервного відводу продуктів реакції із зони перетворення. В такому режимі каталізатор працює задовільно протягом багатьох годин, а відмінності між зразками різної природи і різноманітних способів приготування виявляються дуже чітко. Одночасно проступають важливі особливості перебігу процесу.

Температура. Важливим режимним параметром будь-якої хімічної взаємодії є температура. Оскільки енергії активації цільової реакції алкілування та побічної – олігомеризації олефінів – є різними, то порізнному виглядатиме температурна залежність констант швидкості кожної з них, а тому можна очікувати, що за певної температури співвідношення констант виявиться оптимальним на користь алкілування. Раніше було визначено [11], що такою температурою є 80 °С. Разом з тим останнім часом опубліковано чимало праць [90, 97–110], в яких алкілування реалізовано у критичній області ізобутану. Здебільшого показники процесу є низькими [90, 97–102] або невизначеними [104], за винятком праці [97], в якій за суперкритичних умов отримано результати, цілком порівняльні з даними сірчанокислотного процесу, причому показано, що каталізатор за повної конверсії бутенів пропрацював 60 діб без помітного падіння активності. На жаль, автори не наводять жодних даних ні стосовно самого каталізатора, ні щодо умов його роботи.

Усупереч згадуваним у літературі рекомендаціям останніх років щодо поліпшення алкілування поблизу критичних параметрів ізобутану виявлено [77] зниження ефективності каталізаторів під час випробування у проточно-циркуляційному режимі з наближенням до критичної температури. Погіршення роботи каталізатора з підвищенням температури виявляється у зменшенні виходу цільової фракції C_8 і зростанні виходів фракцій C_5 – C_7 та C_{9+} . Зроблено припущення, що це може бути спричинено збільшенням концентрації продуктів алкілування в циркулюючому ізобутані, які, попадаючи на шар каталізатора, крекуються, а утворювані при цьому олефінові фрагменти отруюють активні центри.

Прямими дослідженнями [77], зменшенням концентрації

цих продуктів у кип'ятильнику, це припущення не лише підтверджено, а й встановлено надвисоку чутливість каталізатора до продуктів алкілування.

Реалізація реакції за проточно-циркуляційних умов дала змогу виявити коливальний характер її перебігу в часі за продуктами перетворення [77], а не тільки за концентраціями бутенів в окремих перетинах шару каталізатора [111, 112]. До 1996 р. явище не знаходило належної трактовки. Лише з виявленням коливальної хемосорбції радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипіперидин-1-оксиду та з розкриттям перемикального механізму цього явища [9, 113–117] коливальність алкілування трактовано через коливальну конкуренцію коксу та ізобутану на поверхні каталізатора [114, 115]. При цьому слід зазначити, що алкілування ізобутану бутенами є першою карбоній-іонною реакцією, для якої виявлено можливість реалізації коливального режиму на відміну від численних гомогенних і гетерогенних окисно-відновних каталітичних коливальних реакцій, які відбуваються за принципово відмінними механізмами [118].

Оскільки коливальність алкілування безпосередньо відбиває коливальність коксуотворення, а отже, характер і природу дезактивації каталізатора, то не виключено, що пошук способів подовження міжрегенеративного пробігу твердих каталізаторів може полягати також у детальнішому вивченні коливального феномену.

Пошук нових твердих каталізаторів. Незважаючи на значне число запатентованих твердих кислотних каталізаторів алкілування, досі немає жодного промислового процесу, який, використовуючи ці каталізатори, міг би конкурувати із сучасними сірчано-кислотним і фтористоводневим процесами [9]. На сьогодні можна впевнено стверджувати, що неперевершеними за показниками серед твердих каталізаторів є кислотні цеоліти типу фожазиту [10, 11, 25, 26]. Значно гірші результати отримують на суперкислотних зразках [10, 23, 27, 78].

Варто зазначити, що поточний стан досліджень в твердокислотному алкілуванні позначений певною хаотичністю щодо характеру синтезованих і тестованих каталізаторів. Їх багато десятків. Вони є різними за природою активної фази, ступенем кристалічності, діапазоном кислотності. Зокрема, функція Гаммета $-H_0$ оцінюється для них від 4–5 до 13–14 [122]. Однак результати цих зусиль на цей момент практично однакові – тривалість ефективної роботи каталізатора становить від кількох хвилин до кількох годин. Винятком є роботи ІБОНХ НАН України, в яких цю тривалість завдяки застосуванню зазначеного проточно-циркуляційного режиму істотно збільшено [11, 77].

Більшість запатентованих каталізаторів тестують лише в лабораторних умовах і тільки незначна їх частина проходить пілотні випробування. При цьому, як правило, не розкривають тип реактора, умови реакції та природу каталізатора.

Серед випробуваних у пілотному масштабі спосо-

бів алкілування на твердих каталізаторах особливої уваги заслуговують чотири.

Фірмою CR&L (США) досліджено каталізатор на основі SbF_5 [123–125]. Пілотну установку потужністю 10 барелів на добу запущено в штаті Техас (США) ще у 1994 р. Однак через декілька років роботи на ній було згорнуто через швидку дезактивацію каталізатора [9].

Фірма „Catalytica, Conoco and Neste OY” (Фінляндія) у 1993–1995 рр. запустила пілотну установку потужністю 7 барелів на добу [126] з використанням BF_3 . У технології передбачено регенерацію відпрацьованого каталізатора. Подальша доля установки невідома.

Фірма UOP (США) презентувала процес “ALKYLEN™”, в якому використовують каталітичну суміш хлориду алюмінію, нанесеного на оксид алюмінію, в поєднанні з Pt-вмісним каталізатором гідратування [127, 128]. Процес було опробовано на кількох пілотних установках [129, 130], потужність яких, як і результати випробування, невідомі. Алкілування проводили в апаратах колонного типу, в яких каталізатор знаходився у вигляді суспензії в рідкій вуглеводневій сировині. Після виходу з реактора каталізатор регенерують розчиненим в ізобутані воднем, а потім додатково обробляють воднем за підвищених температур. Процес потребує очистки вуглеводневої сировини від домішок діолефінів, сірко-, кисне- й азотовмісних сполук, які зазвичай містяться в технічних олефінах і знижують активність каталізатора.

У технології FBA™ фірми “Halder Topsoe A/S” (Данія) використовували твердий пористий носій з рідкою фазою на його поверхні [131–134]. Процес випробувано на пілотній установці потужністю 0,5 барелів за добу. Сумарна тривалість роботи установки становила 8000 год. За цей час здійснено пробіг установки на різних промислових сумішах. Використано реактор адіабатного типу. Відпрацьований каталізатор регенерували у виносному регенераторі, тип і умови роботи якого не висвітлені.

Найбільшим досягненням останнього часу є результати фірми “Excat” (США) [135], яка розробила каталізатор, що працює до регенерації 15 год. Відомостей щодо його природи немає.

В ІБОНХ НАН України нещодавно синтезовано ефективний полікатион-декатіонований цеолітний каталізатор зі звуженим спектром кислотності, який характеризується смугами поглинання при 3550 і 3610 cm^{-1} за відсутності найхарактернішої смуги поглинання при 3650 cm^{-1} [77]. Показано визначальну роль у цільовій реакції алкілування кислотних центрів Брендстеда, що відбиваються смугою при 3610 cm^{-1} , тоді як наявні у відомих зразках кислотні центри зі смугою поглинання при 3650 cm^{-1} є занадто сильними і спричиняють низьку селективність каталізатора за рахунок крекінгу й олігомеризації [136]. Завдяки такій оптимізації кислотного спектра каталізатора та проведенню процесу в коливальному режимі вдалось не

менш ніж удвічі збільшити досягнуту раніше тривалість алкілювання без регенерації каталізатора, довівши її до понад 20 і 50 год в алкілюванні ізобутану *n*-бутенами та ізобутеном відповідно.

Таким чином, зусилля щодо заміни рідких висококонцентрованих кислот твердими каталізаторами алкілювання не зменшуються, що виражається в розробці нових твердих каталізаторів, так само як і в інтенсивному пошуку технологічних режимів, що дали б змогу подовжити тривалість їх роботи, яка поки що є недостатньою для промислового впровадження.

Водночас триває модернізація процесів сірчанокислотного алкілювання за двома пріоритетними напрямками: мінімізація витрат сірчаної кислоти і розробка технологій утилізації кислих відходів, а також регенерації кислоти з метою її повторного включення у технологічний цикл. Для фтористоводневого алкілювання дослідження спрямовані в основному на зменшення легкості кислоти, що досягається застосуванням спеціальних добавок.

У рамках розробки твердих каталізаторів поглиблюється розуміння механізму алкілювання, підходи до якого сьогодні суттєво відрізняються від класичних підходів Шмерлінга. З'ясовано, зокрема, роль кислотних центрів Брендстеда і Льюїса в перебізі реакції, трактовано механізм втрати каталітичної активності. Кардинальних змін зазнало уявлення про початкову стадію алкілювання: якщо раніше нею вважали протонування олефіну, то тепер дослідники схиляються до того, що початком перетворень є активація молекули ізобутану. Запропоновано концепцію вирішальної ролі первинних карбокатіонів на початковій і завершальній стадіях реакції.

Стосовно власне каталізаторів, то нині можна впевнено стверджувати, що каталізатори фожазитової основи є найкращими за показниками алкілювання. З них ефективнішими є полікатіон-декатіоновані зразки цеоліту X, що характеризуються двома смугами поглинання в області валентних коливань ОН-груп: при 3550, 3610 cm^{-1} і працюють без регенерації від 1 до 2 діб з високими показниками.

1. Ipatieff V.N., Grosse A.V., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1616.
2. Ipatieff V.N., *Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures*, New York, Macmillan, 1936.
3. Venuto P.B., Habib E.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18** (1), 1.
4. Прогноз рынка катализаторов для нефтепереработки в США, *Бюл. иностр. коммерч. информации*. – 21.XII 2000 ВН.
5. Linn C.B., Ipatieff V.N., *Pat.*, 2366736 USA, Publ. 09.01.1945.

6. Лагутенко Н.М., Курьлев В.Д., *Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передов. опыт*, 2001, (9), 28.

7. Brooks B.T., Boord C.E., Kurtz S.S. Jr., Schmerling L., *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, New York, Rheingold Publ. Corp., 1955, 363–408.

8. *Alkylaton, Isomerization, Polymerisation, Cracking and Hydroreforming*, Ed. by P.H. Emmett, New York, Rheingold Publ. Corp., 1958, Vol. VI, P. 1–41.

9. Hommeltoft S.I., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **221**, (1/2), 421.

10. Patrylak K.I., Taranookha O.M., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc.*, 1996, **41** (4), 678.

11. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.

12. Satoh K., Matsushashi H., Arata K., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **189** (1), 35.

13. Satoh K., Matsushashi H., Arata K., *Chem. Lett.*, 1999, (3), 231.

14. Ramos-Galvan C.E., Dominguez J.M., Sandoval-Robles G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2–4), 391.

15. Sahebdehfar S., Kazemeini M., Khorasheh F. et al., *Chem. Eng. Sci.*, 2002, **57** (17), 3611.

16. Yoo K., Smirniotis P.G., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **227** (1/2), 171.

17. Ingallina P., De Angelis A., Parker W.O. et al., *Catal. Lett.*, 2002, **78** (1–4), 297.

18. Yoo K., Burckle E.C., Smirniotis P.G., *J. Catal.*, 2002, **211** (1), 6.

19. Feller A., Barth J.-O., Guzman A., Zuazo I. et al., *Ibid.*, 2003, **220** (1), 192.

20. Moreno M., Rosas A., Alcaraz J. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2003, **251** (2), 369.

21. Yoo K., Smirniotis P.G., *Ibid.*, 2003, **246** (2), 243.

22. Feller A., Zuazo I., Guzman A., Barth J.O. et al., *J. Catal.*, 2003, **216** (1), 313.

23. Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич Ф.П. и др., *Журн. прикл. химии*, 2003, **26** (4), 570.

24. Ginosar D.M., Thompson D.N., Burch K.C., *Appl. Catal. A: General*, 2004, **262** (2), 223.

25. Petkovic L.M., Ginosar D.M., *Ibid.*, 2004, **275** (1/2), 235.

26. Nivarthy G.S., Thesis for PhD, Twente (The Netherlands), 1999.

27. Asensi M.A., Corma A., Martinez A. et al., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc.*, 1996, **41** (4), 692.

28. Rao P., Vatcha S.R., *Ibid.*, 1996, **41** (4), 685.

29. Weitkamp J., Traa Y., *Catal. Today*, 1999, **49** (1/3), 193.

30. Albright L.F., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2002, **41** (23), 5627.

31. Albright L.F., *Ibid.*, 2002, **42** (19), 4283.

32. Sheckler J.C., Shah B.R., UOP HF alkylation technology, Ed. by R.E. Meyers, *Handbook of Refining Processes*, 2nd Ed., New York, McGraw-Hill, 1997, 1–31.

33. Sheckler J.C., Hammershaimb H.U., *Proc. 1995 UOP Refining Technology Conf.*, Abu Dhabi, UAE, 1995.
34. Sheckler J.C., Hammershaimb H.U., Ross L.J. et al., *Proc. AM-94-14 NPRA Meeting.*, San Antonio, USA, 1994.
35. Olah G.A., *Pat.*, 5073674 USA, Publ. 17.12.1991.
36. Shoemaker L., *Proc. 127c, AICHE Spring Meeting*, Houston (USA), 1997.
37. Shoemaker L., Hovis K., Randolph B., Pfile M., *Proc. AM-97-44 NPRA Meeting*, San Antonio, USA, 1997.
38. Better M.A., Child J.E., Del Rossi K.J. et al., *Pat.*, 5276243 USA, Publ. 17.12.1992.
39. Randolph B.B., Abbott R.G., *Pat.*, 5498818 USA, Publ. 28.04.1994.
40. Abbott R.G., Randolph B.B., *Pat.*, 5569807 USA, Publ. 29.10.1996.
41. Abbott R.G., Randolph B.B., *Pat.*, 5639932 USA, Publ. 17.06.1997.
42. Hovis K.W., Anderson R.L., *Pat.*, 5648587 USA, Publ. 04.12.1995.
43. Anderson R.L., Randolph B.B., *Pat.*, 5648588 USA, Publ. 15.07.1997.
44. Abbott R.G., Williams R.P., Johnson M.M., *Pat.*, 5654251 USA, Publ. 02.06.1995.
45. Albright L.F., *Oil and Gas*, 1990, **88** (48), 15.
46. Olah G.A., Mathew T., Goepfert A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, **127** (16), 5964.
47. Corma A., Martinez A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1993, **35** (4), 483.
48. Шмерлинг Л., *Химия углеводородов нефти*, Под ред. Б.Т. Брукса, С.Э. Бурда, С.С. Куртса, Л. Шмерлинга, Ленинград, Гостоптехиздат, 1959, Т. 3, 305.
49. Ипатьев В.Н., *Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях*, Москва, Изд-во АН СССР, 1936.
50. Caesar P.D., Fransis A.W., *Ind. and Eng. Chem.*, 1941, **33** (11), 1426.
51. Whitmore F.C., *Ibid.*, 1934, **26** (1), 94.
52. Schmerling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67** (7), 1152.
53. Schmerling L., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45** (7), 1447.
54. Schmerling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66** (8), 1422.
55. Schmerling L., *Ibid.*, 1946, **68** (2), 275.
56. Азингер Ф., *Химия и технология моноолефинов*, Москва, Гостоптехиздат, 1960.
57. Дорогочинский А.З., Лютер А.В., Вольпова Е.Г., *Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами*, Москва, Химия, 1970.
58. Hutson T.J., Logan R.S., *Hydrocarbon Process.*, 1975, **54** (9), 107.
59. *Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса*, Под ред. Л.Ф. Олбрайта, А.Р. Голдсби, Москва, Химия, 1982.
60. Shlegeris R.J., Albright L.F., *Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 1969, **8** (1), 92.
61. Mosby J.F., Albright L.F., *Ind. and Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 1966, **5** (2), 183.
62. Li K.W., Eckert R.E., Albright L.F., *Ind. and Chem. Proc. Des. Develop.*, 1970, **9** (3), 441.
63. Hofman J.E., Schriesheim A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84** (6), 957.
64. Albright L.F., Houle L., Sumutka A.M. et al., *Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1972, **11** (3), 446.
65. Hoffman J.E., *J. Org. Chem.*, 1964, **29** (6), 1497.
66. Khadzhiev S.N., Gerzeliev I. M., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc.*, 1991, **35** (4), 799.
67. Olah G.A., Halpern Y., Shen J. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93** (5), 1256.
68. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44** (5), 793.
69. Corma A., Martinez A., Martinez C., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **144** (1/2), 35.
70. Sommer J., Hachoumy M., Garin F., Barthomeuf J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116** (12), 5491.
71. Sommer J., Jost R., Hachoumy M., *Catal. Today*, 1997, **38** (3), 309.
72. Sommer J., Sassi A., Hachoumy M. et al., *J. Catal.*, 1997, **171** (2), 391.
73. Schoofs B., Schuermans J., Schoonheydt R.A., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2000, **35/36** (1), 99.
74. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172.
75. Farcasiu D., Lukinskas P., *J. Phys. Chem. A.*, 2001, **106** (8), 1619.
76. Патриляк Л.К., Манза І.А., Юнін В.О., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 10.
77. Юнін В.О., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2005.
78. Лавренов А.В., Финевич Ф.П., Кирилов В.Л. и др., *Нефтехимия*, 2003, **43** (5), 361.
79. Kirch F.W., Potts J.D., Varmby D.S., *J. Catal.*, 1972, **27** (1), 142.
80. Kemp J.D., *Pat.*, 3852371 USA, Publ. 03.12.1974.
81. Тельбиз Г.М., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1984.
82. Бортышевский В.А., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1985.
83. Кашковский В.И., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1989.
84. Цупрык И.Н., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1990.
85. Бартош П.И., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
86. Яковенко А.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
87. Feller A., Guzman A., Zuazo I., Lercher J.A., *J. Catal.*, 2004, **224** (1), 80.
88. Josl R., Klingmann R., Traa Y. et al., *Catal. Commun.*, 2004, **5** (5), 239.
89. He Yi., He Yu., *Appl. Catal. A: General*, 2004, **268** (1/2), 115.
90. Kong D., Mota A.L., Montillet M. et al., *Proc. 13th Int. Cong. Catalysis*, Paris (France), 2004, 3.
91. Тельбиз Г.М., Галич П.Н., Гутыря В.С., *Докл. АН*

- СССР, 1982, **262** (1), 256.
92. Platon A., Thomson W.J., *Appl. Catal. A: General*, 2005, **282** (1/2), 93.
93. Berenblyum A.S., Katsman E.A., Berenblyum R.A., Hommeltoft S.I., *Ibid.*, 2005, **284** (1/2), 207.
94. Guzman A., Zuazo I., Feller A. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2005, **83** (1/3), 309.
95. Rosenbach N., Mota C.J.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005, **16** (4), 15.
96. Бортышевский В.А., Байбурский В.Л., Галич П.Н. и др., *Журн. приклад. химии*, 1985, **58** (3), 600.
97. He M.-Y., Min E., *Catal. Today*, 2000, **63** (2/4), 113.
98. Subramaniam B., McCoy B.J., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1994, **33** (3), 504.
99. McCoy B.J., Subramaniam B., *AIChE J.*, 1995, **41**, 317.
100. Ginosar D.M., Subramaniam B., *J. Catal.*, 1995, **152** (1), 31.
101. Subramaniam B., Ginosar D.M., *Process Technol. Proc.*, 1996, **12**, 3.
102. Clark M.C., Subramaniam B., *AIChE J.*, 1999, **45**, 1559.
103. Gayraud P.Y., Stewart I.H., Derouane-Abd Hamid S.B. et al., *Catal. Today*, 2000, **63** (2), 223.
104. Bogdan V.I., Fadeev V.V., Kazansky V.B., *Proc. 13th Int. Cong. Catal.*, Paris (France), 2004, P 3–080.
105. Husain A., *Pat.*, 5304698 USA, Publ. 19.04.1994.
106. Husain A., *Pat.*, 9403415 WO, Publ. 17.02.94.
107. Fan L., Nakamura I., Ishida S. et al., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1997, **36** (5), 1458.
108. Clark M.C., Subramaniam B., *Ibid.*, 1998, **37** (4), 1243.
109. Salinas A.L.M., Kong D., Täärıt Y.B. et al., *Ibid.*, 2004, **43** (20), 6355.
110. Sarsani V.S. R., Wang Y., Subramaniam B., *Ibid.*, 2005, **44** (16), 6491.
111. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Галич П.Н. и др., *Хим. технология*, 1983, (5), 7.
112. Бортышевський В.А., Патриляк К.І., Галич П.М. та ін., *Доп. АН УРСР, Сер. Б*, 1983, (4), 38.
113. Patrylak K.I., Taranookha O.M., *Zeolites*, 1997, **18** (1), 7.
114. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 313.
115. Patrylak K.I., Taranookha O.M., *Adsorp. Sci. and Technol.*, 1998, **16** (10), 867.
116. Patrylak K., Patrylak L., Taranookha O., *Ibid.*, 2000, **18** (1), 15.
117. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Taranookha O.M., *J. Therm. Anal. and Calorim.*, 2000, **62/2**, 401.
118. Пятницький Ю.И., Павленко Н.В., Ильченко Н.И., *Введение в нелинейную кинетику гетерогенного катализа*, Киев, Ин-т физ. химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, 1998.
119. Хаврусъ В.О., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 1999.
120. Стрижак П.Є., Дис. ... д-ра хім. наук, Київ, 2001.
121. Стрижак П.Є., *Детермінований хаос в хімії*, Київ, Академперіодика, 2002.
122. Nivarthy G.S., Feller A., Seshan K. et al., *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 2000, **130**, 2561.
123. Crossland C. S., Johnson A., Woods J. et al., *Pat.*, 5157196 USA, *Publ.* 20.10.1992.
124. Crossland C. S., Johnson A., Woods J. et al., *Pat.*, 5190904 USA, *Publ.* 02.03.1993.
125. Crossland C. S., Johnson A. P., Elliot G., *Pat.*, 5346676 USA, *Publ.* 13.09.1994.
126. Cooper M. D., King D. L., Sanderson W. A., *Pat.*, 5157197 USA, *Publ.* 20.10.1992.
127. Zhang S. Yu-F, Gosling C. D., Sechrist P. A., Funk G. A., *Pat.*, 5672798 USA, *Publ.* 05.02.1996.
128. Kojima M., Kocal J. A., *Pat.*, 5391527 USA, *Publ.* 21.02.1995.
129. Barger P.T., Frey S.J., Gosling C.D. et al., *PRE-PRINTS, Amer. Chem. Soc.*, 1999, **44**, 134.
130. Gosling C.D., Sheckler J.C., Barger P.T. et al., *Proc. JPI Petrol. Refining Conf., Tokyo, October 1998*.
131. Hommeltoft S.I., Jorgensen L., *Erdöl und Erdgas Kohle*, 1998, **114**, 248.
132. Hommeltoft S.I., *Proc. 10th Int. Symp. on Large Chem. Plants*, 1998, 115.
133. Hommeltoft S.I., Samp B., Sôgaard-Andersen P. et al., *Hydrocarbon Eng.*, 1996, **1**, 44.
134. Sarup B., Hommeltoft S.I., Sylvest-Johansen M. et al., *Proc. DGMK Conf., March 1996, Berlin*.
135. Крылов О.В., *Катализ в промышленности*, 2005, (4), 9.
136. Патриляк Л.К., Ионин В.А., Волошина Ю.Г., *Теорет. и эксперим. химия*, 2005, **41** (3) 180.

Надійшла до редакції 27.11.2006 р.

Алкилирование изобутана бутенами

Л.К. Патрляк, В.А. Ионин

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Обзор включает последние публикации по алкилированию изобутана олефинами на жидких и твердых кислотных катализаторах. Рассмотрены история возникновения промышленного процесса, методы усовершенствования существующих технологий и химия алкилирования, включая механизмы жидко-кислотного и твердокислотного процессов. Приведены последние достижения в гетерогенно-каталитическом алкилировании.

Isobutane with butenes alkylation

L.K. Patrylak, V.O. Ionin

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The review includes the last publications on isobutane with butenes alkylation over liquid and solid acid catalysts. The history of industry process origin, methods of improvement of existing technologies and chemistry of alkylation, including the mechanisms of liquid-acid and solid-acid processes, have been analyzed. The last achievements in heterogeneous-catalytic alkylation have been presented.