



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 191 627** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 01 J 31/14, 37/08, 27/13, C 07 C 5/27**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98112134/04, 28.11.1996
(24) Дата начала действия патента: 28.11.1996
(30) Приоритет: 30.11.1995 EP 95203296.9
(43) Дата публикации заявки: 27.03.2000
(46) Дата публикации: 27.10.2002
(56) Ссылки: GB 1432639 A, 22.04.1976. GB 952348 A, 18.03.1964. SU 1377273 A1, 29.02.1988. RU 95104891 A1, 27.12.1996. GB 952355 A, 18.03.1964. FR 2242147 A, 28.03.1975. US 4454368 A, 12.06.1984. EP 0409303 A1, 23.01.1991.
(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 30.06.1998
(86) Заявка PCT: EP 96/05372 (28.11.1996)
(87) Публикация PCT: WO 97/19752 (05.06.1997)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Н.Г. Лебедевой

(71) Заявитель:
АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)
(72) Изобретатель: ХЕЙНЕРМАН Якобус Йоханнес Леонардус (NL), МАНГНУС Петрус Йосефус (NL)
(73) Патентообладатель:
АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА, ПОДХОДЯЩЕГО ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ, КАТАЛИЗАТОР, ПОЛУЧЕННЫЙ ЭТИМ СПОСОБОМ, И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(57)
Изобретение относится к способу получения активированной каталитической композиции, в которой каталитическую композицию, содержащую благородный металл VIII группы и соединение алюминия с углеводородным заместителем на алюминийоксидном носителе, содержащем до 20 мас.% других компонентов, выбранных из группы, включающей диоксид кремния, оксид магния, оксид титана и оксид циркония, активируют путем контактирования с водородсодержащим газом при температуре выше 500°C при условии, что по меньшей мере, когда присутствующее в каталитической композиции соединение алюминия с углеводородным заместителем не является

галогенидом соединения алюминия с углеводородным заместителем, то необходимо активировать каталитическую композицию путем контактирования с соединением галогена либо до, либо в ходе стадии активации. Кроме того, частью настоящего изобретения является катализатор, который можно получить этим способом, и его применение в таких процессах превращения углеводородов, как изомеризация. Технический результат - высокотемпературная стадия активации улучшает активность полученного таким способом катализатора по сравнению с катализатором того же состава, который не подвергался такой высокотемпературной стадии активации. 3 с. и 10 з.п.ф-лы, 2 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 191 627** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 31/14, 37/08, 27/13, C**
07 C 5/27

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98112134/04, 28.11.1996
(24) Effective date for property rights: 28.11.1996
(30) Priority: 30.11.1995 EP 95203296.9
(43) Application published: 27.03.2000
(46) Date of publication: 27.10.2002
(85) Commencement of national phase: 30.06.1998
(86) PCT application:
EP 96/05372 (28.11.1996)
(87) PCT publication:
WO 97/19752 (05.06.1997)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", N.G. Lebedevoy

(71) Applicant:
AKTsO NOBEL' N.V. (NL)
(72) Inventor: KhEJNERMAN Jakobus Jokhannes
Leonardus (NL),
MANGNUS Petrus Josefus (NL)
(73) Proprietor:
AKTsO NOBEL' N.V. (NL)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) METHOD OF PRODUCING CATALYST SUITABLE FOR USE IN ISOMERIZATION OF HYDROCARBONS,
CATALYST PRODUCED BY SAID METHOD AND ITS APPLICATION

(57) Abstract:

FIELD: methods of production of activated catalytic compositions. SUBSTANCE: catalytic composition containing noble metals of VIII group and aluminum compound with hydrocarbon substituent on aluminum oxide carrier containing up to 20 wt. % of other components taken from group including silicon dioxide, oxides of magnesium, titanium and zirconium is activated by its contacting with hydrogen-containing gas at temperature above 500 C. If aluminum composition with hydrocarbon substituent presented in catalytic composition is not

halide of aluminum compound with hydrocarbon substituent, catalytic composition is activated by contacting with halide compound either before or in the course of activating stage. Invention also includes catalyst produced by the claimed method and its application in such processes of hydrocarbon conversion as polymerization. High-temperature stage of activation improves activity of catalyst produced by said method as compared with catalyst of the same composition without high-temperature stage of activation. EFFECT: higher efficiency. 13 cl, 2 tbl, 4 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения активированной каталитической композиции, подходящей для использования при изомеризации углеводородов, на основе каталитической композиции, содержащей благородный металл VIII группы и соединение алюминия с углеводородным заместителем, нанесенной на оксид алюминия, содержащий до 20 мас.% других компонентов, полученному таким образом катализатору и его применению.

Катализаторы изомеризации, содержащие благородный металл VIII группы и соединение алюминия с углеводородным заместителем, нанесенные на оксид алюминия, известны из уровня техники, как и способы их получения. В патенте Великобритании 1432639 описан способ получения катализатора изомеризации этого описания, в котором композиция, содержащая благородный металл VIII группы и оксид алюминия, контактирует с галогенидом соединения алюминия с углеводородным заместителем; образовавшийся после этого катализатор непосредственно используют для изомеризации парафинов. В патенте Великобритании 952348 описан способ получения катализатора изомеризации, в котором композиция, содержащая благородный металл VIII группы и оксид алюминия, контактирует с соединением триалкилалюминия и затем всю композицию обрабатывают, например, галогеноводородом при температуре ниже 260°C. По желанию после этой обработки катализатор активируют водородом при температуре ниже 371°C.

Однако описанные в этих ссылках катализаторы работают неудовлетворительно и существует потребность в катализаторе с повышенной активностью.

Авторами было установлено, что можно повысить активность каталитической композиции, содержащей благородный металл VIII группы и соединение алюминия с углеводородным заместителем, нанесенной на оксид алюминия и содержащей до 20 мас.% других компонентов, подвергая эту композицию высокотемпературной стадии активации, при которой композиция контактирует с водородсодержащим газом при температуре 500°C или выше. В связи с этим необходимо принимать во внимание, что если соединение алюминия с углеводородным заместителем не является галогенидом, то необходимо активировать каталитическую композицию путем контактирования с соединением галогена либо до, либо в ходе стадии активации.

Благородный металл VIII группы, присутствующий в катализаторе, можно выбирать из группы рутения, палладия, осмия, иридия и платины, причем предпочтение отдается платине, палладию и их смесям. Предпочтительно, окончательный катализатор содержит 0,01-2 мас.% благородного металла VIII группы в расчете на металл, более предпочтительно от 0,05 до 1 мас.%. По желанию в каталитической композиции также могут присутствовать другие металлические компоненты. Примером других металлических компонентов, которые могут влиять на активность, селективность или стабильность катализатора, является олово, свинец, германий, висмут, кобальт, никель, индий, галлий, цинк, уран, таллий,

цирконий и их смеси.

Алюминийоксидный носитель, содержащий до 20 мас.% других компонентов, предпочтительно имеет форму частиц, которую приобретает, например, посредством экструзии, таблетирования или некоторым другим известным способом. Форма этих частиц может быть различной. В качестве приемлемой формы можно упомянуть сферы, цилиндры, кольца и симметричные или асимметричные многогранники, такие как трехгранники и четырехгранники. Обычно эти частицы будут иметь диаметр в интервале от 1 до 10 мкм и длину также в интервале от 1 до 10 мкм. Оксид алюминия может содержать до 20 мас.% других компонентов, таких как диоксид кремния, оксид магния, диоксиды титана или циркония. Предпочтительно, чтобы более чем 90% носителя, более предпочтительно, свыше 95 мас.%, и наиболее предпочтительно, чтобы практически весь носитель, состоял из оксида алюминия. Здесь термин "практически весь" означает, что носитель катализатора практически состоит из оксида алюминия, причем единственным дополнительным компонентом носителя будут примеси, наличие которых является неизбежным. Подходящие оксиды алюминия включают такие активные материалы, как гамма-оксид алюминия, эта-оксид алюминия, тета-оксид алюминия и их смеси. Гамма-оксид алюминия является особенно предпочтительным.

Алюминийоксидный носитель, содержащий до 20 мас.% других компонентов, предпочтительно имеет площадь поверхности 100-500 м²/г, общий объем пор 0,1-1 мл/г и средний диаметр пор 2-20 нм.

Составление композиции металлических компонентов с носителем можно осуществлять любым способом, известным из уровня техники. Например, можно начинать с приготовления частиц носителя, формуя предшественник носителя, например, посредством экструзии и прокаливая полученные формованные частицы. Затем частицы носителя можно пропитывать пропиточным раствором, содержащим растворимую соль или комплекс металла или металлов, которые следует нанести. Например, можно пропитывать носитель пропиточным раствором, содержащим хлороплатиновую кислоту, дихлорид платины, гидрат тетрахлорида платины и др. Хорошо известно из уровня техники, что добавление дополнительных компонентов в пропиточный раствор стабилизирует раствор или влияет на распределение металла по носителю катализатора. Например, если желательно гомогенное распределение платины, то обычно используют сильно кислотный пропиточный раствор, такой как пропиточный раствор, содержащий хлороплатиновую кислоту с добавкой соляной кислоты и азотной кислоты. Эти пропитанные частицы необязательно можно прокаливать. С другой стороны, также возможно смешивать соединение металла (или металлов), которые необходимо ввести в состав катализатора, с предшественником носителя и затем формовать смесь, например, посредством экструзии, и после этого экструдаты прокаливают.

По желанию компонент металла VIII группы, присутствующий на носителе, может

быть восстановлен, например, путем пропускания водорода через композицию при температуре в интервале от 100 до 600°C.

Соединение алюминия с углеводородным заместителем, используемое в способе этого изобретения, может быть галогенидом, в этом случае предпочтительно используют соединение хлорида алюминия с углеводородным заместителем. Галогенид алюминия с углеводородным заместителем может представлять собой соединение формулы $AlX_yR_1R_2R_3$, в которой X представляет собой атом галогена, радикалы R1 и R2 могут быть одинаковыми или различными и их выбирают из алкильной группы или арильной группы, имеющей от 1 до 12 атомов углерода; y имеет значение 1 или 2, m и n имеют значение 0 или 1, причем сумма y, m и n равна 3. Атом галогена X можно выбрать из фтора, хлора, брома и иода, предпочтительно X - хлор. Радикалы R1 и R2 могут быть выбраны, например, из метила, этила, изопропила, бутила, фенила, циклогексила и др. Подходящие галогениды алюминия с углеводородным заместителем включают диэтилалюминийхлорид, метилалюминийдихлорид, этилалюминийдихлорид и изобутилалюминийдихлорид. Следует отметить, что галогенид алюминия с углеводородным заместителем также может быть смесью различных галогенидов алюминия с углеводородными заместителями или комплексом, например алкилалюминийсесквихлоридом.

Когда соединение алюминия с углеводородным заместителем не является галогенидом, оно может соответствовать формуле $AlR_1R_2R_3$, в которой радикалы R1, R2 и R3 могут быть одинаковыми или различными и их выбирают из алкильных или арильных групп, имеющих от 1 до 12 атомов углерода, таких как указаны выше. Примеры соединений алюминия с углеводородными заместителями включают триэтилалюминий и изобутилдиэтилалюминий. Также можно использовать смеси различных негалогенидных соединений алюминия с углеводородными заместителями.

По желанию можно использовать сочетание одного или нескольких галогенидов алюминия с углеводородными заместителями с одним или несколькими негалогенидными соединениями алюминия с углеводородными заместителями. В этом случае следует контролировать, что в каталитическую композицию добавлено достаточное количество галогенида или отдельно, или с галогенидным соединением алюминия с углеводородными заместителями.

Соединение алюминия с углеводородным заместителем можно вводить в каталитическую композицию в количестве от 0,05 до 0,20 моль соединения алюминия с углеводородным заместителем на моль носителя. Это соединение алюминия с углеводородным заместителем можно вводить в каталитическую композицию любым способом, известным из уровня техники. Например, можно вводить соединение алюминия с углеводородным заместителем в катализатор путем контактирования его с композицией, содержащей благородный металл VIII группы, необязательно в восстановленном виде, на алюминийоксидном

носителе, содержащем до 20 мас.% других компонентов.

Введение соединения алюминия с углеводородным заместителем в каталитическую композицию можно осуществлять из раствора этого соединения в растворителе путем пропитки носителя, который содержит компонент благородного металла VIII группы, этим раствором с последующим удалением растворителя.

Предпочтительно температура кипения этого растворителя не должна быть слишком высокой, так как тогда затрудняется удаление высококипящего растворителя из композиции. Подходящие растворители включают пентан, гексан, гептан и др. Необходимо отметить в связи с этим, что не всегда требуется удаление растворителя из раствора до проведения стадии активации. Возможной альтернативой является выпаривание растворителя при проведении стадии активации. Конечно, легкость осуществления этого варианта зависит от природы растворителя и других условий процесса.

В способе активации каталитической композиции в соответствии с изобретением каталитическую композицию, содержащую благородный металл VIII группы и соединение алюминия с углеводородным заместителем на носителе, контактируют с водородсодержащим газом при температуре выше 500°C, предпочтительно в интервале от 500 до 1000°C, более предпочтительно в интервале от 500 до 800°C, наиболее предпочтительно от 600 до 750°C. Эту активацию осуществляют путем контактирования катализатора с водородсодержащим газом в течение периода от 15 минут до 5 часов, предпочтительно от 0,5 до 3 часов.

В процессе активации используют водородсодержащий газ, который может содержать другие желаемые компоненты, такие как азот, аргон или другие инертные газы. Предпочтительно водородсодержащий газ, используемый в способе активации этого изобретения, содержит менее 10 миллионных долей (м.д.) воды и менее 10 м.д. кислорода или кислородсодержащих компонентов.

Как указано выше, когда соединение алюминия с углеводородным заместителем не является соединением галогенида алюминия с углеводородным заместителем, необходимо, чтобы каталитическая композиция контактировала с галогидным соединением, конкретно с соединением хлора, или до, или в ходе активационной обработки. Например, возможно, чтобы сначала каталитическая композиция контактировала с галогенсодержащим соединением при температуре в интервале от 0 до 800°C, предпочтительно в интервале от 50 до 250°C, и затем катализатор активируют водородом при температуре выше 500°C. Кроме того, активацию можно осуществлять в присутствии галогенсодержащего соединения.

Примером подходящего галогенсодержащего соединения, которое используют или до, или в ходе активационной обработки, является галогеноводород, такой как хлористый водород, газообразный галоген, галогенированные углеводороды, такие как четыреххлористый углерод,

хлороформ, хлористый этан и др. Галогеноводороды, в частности хлористый водород, являются, как правило, предпочтительными. Если стадию активации проводят в присутствии соединения галогена, то молярное отношение соединения галогена к водороду в активированном газе предпочтительно находится в интервале от 0,1 до 10, более предпочтительно в интервале от 1 до 5. Когда соединение алюминия с углеводородным заместителем является соединением галогенида алюминия с углеводородным заместителем, то в процессе активации можно использовать либо водородсодержащий газ, который вообще не содержит соединения галогена, либо водородсодержащий газ, который содержит по меньшей мере одно соединение галогена. Обычно при использовании водородсодержащего газа, который содержит соединение галогена, получают катализатор, имеющий несколько более высокую активность, чем при использовании водородсодержащего газа, который не содержит соединения галогена. Также можно контактировать каталитическую композицию, содержащую соединение галогенида алюминия с углеводородным заместителем и благородный металл VIII группы, с соединением галогена до осуществления активации описанным выше способом, но обычно при этом получают незначительное преимущество. Окончательный катализатор обычно содержит 0,2-15 мас.% галогена, которым предпочтительно является хлор.

Активированный катализатор, полученный по способу этого изобретения, пригоден для использования во многих процессах превращения углеводородов. Например, его можно использовать для изомеризации парафинов, имеющих от 4 до 12 атомов углерода. Он также пригоден для изомеризации смесей различных n-парафинов и смесей n-парафинов с ароматическими углеводородами. Катализатор этого изобретения дает особенно хорошие результаты в случае изомеризации углеводородов C₄, C₅/C₆ и C₇. Предпочтительно сырье, подлежащее изомеризации, содержит по меньшей мере 50 мас.% парафинов, которые могут изомеризоваться. Сырье может содержать олефины, но предпочтительно меньше чем 10%, поскольку при наличии олефинов увеличивается потребление водорода. Как известно из уровня техники, сырье практически не должно содержать сернистых соединений и воды, поскольку эти материалы оказывают отравляющее действие на катализатор. Обычно сырье содержит до 1 ч/млн серы и до 0,5 ч/млн воды.

Процесс изомеризации может осуществляться в виде контактирования изомеризуемого сырья с описанным выше катализатором в неподвижном слое при температуре в интервале от 80 до 330°C, предпочтительно от 100 до 200°C, в присутствии водорода. Давление в реакторе изомеризации обычно находится в интервале от 0,1 до 6 МПа (1-60 бар), предпочтительно от 0,2 до 4 МПа, в то время как скорость подачи жидкого сырья (СПЖС) изменяется от 0,5 до 40 1/ч, предпочтительно от 1 до 20 1/ч, причем молярное соотношение между водородом и сырьем находится в интервале

от 0,005 до 10, предпочтительно в интервале от 0,01 до 5. Как известно специалистам в этой области техники, по желанию для продления срока службы катализатора в сырье можно вводить небольшое количество соединения, содержащего галоген. Так, например, в сырье можно добавлять от 0,001 до 1 мас.% (в расчете на галоген) галогеноводорода, газообразного галогена или галогенированного углеводорода, такого как четыреххлористый углерод, хлороформ, хлористый этан, хлористый изопропан и др.

Кроме того, катализатор, полученный по способу этого изобретения, может применяться для алкилирования ароматических или алифатических углеводородов посредством контактирования алкилируемого соединения с алкилирующим агентом при соответствующих температуре и давлении в присутствии катализатора. Реакции алкилирования известны специалистам в этой области техники и здесь нет необходимости в дальнейших пояснениях. Другими процессами, в которых может применяться катализатор, полученный по способу этого изобретения, являются димеризация и олигомеризация олефинов.

Пример 1

Контактируют примерно 1000 г экструдатов гамма-оксида алюминия, имеющего чистоту выше 99,9% и суммарный объем пор 0,5 мл/г (определен методом ртутной порозиметрии), в течение 4 часов примерно с 2 кг водного раствора, содержащего 11,8 г хлороплатиновой кислоты (25% платины), 26,7 г 37%-ной соляной кислоты и 39,7 г 65%-ной азотной кислоты. Затем экструдаты сушат при 120°C в течение 16 ч и прокаливают 1,5 часа при 550°C. Кальцинированный продукт имеет содержание платины 0,29 мас.% и содержание хлора 0,9 мас.%. Кальцинированный продукт (306 г) переносят в круглодонную колбу, в которой к нему добавляют 320 г раствора этилалюминийдихлорида, 20 мас.%, в гептане. В ходе добавления температура возрастает от 31 до 54°C, в последующем она возросла до 80°C. При этой температуре реакция продолжается 1 час. В ходе этой реакции через катализатор пропускают поток азота (100 мл/мин). Затем из круглодонной колбы сливают жидкость, причем остатки жидкости выпаривают при температуре 130 °C в токе азота 1300 мл/мин. Затем продукт в круглодонной колбе нагревают до 640°C в токе смеси 5% водорода и 95% азота (общий поток 2 л/мин). После 1 часа активации при 640°C, используя тот же поток смеси водорода с азотом, продукт охлаждают до комнатной температуры, завершая приготовление катализатора.

Небольшую порцию катализатора (10 г) переносят в реактор для испытания, исключая доступ воздуха. Затем повышают температуру до 146°C и через катализатор пропускают смесь углеводородного сырья и водорода. Молекулярное соотношение водород/углеводородное сырье составляет 3, давление 3 МПа и скорость подачи равна 4 г углеводородов на 1 г катализатора в час. В углеводородное сырье, состоящее из 42 мас.% n-пентана, 48 мас.% n-гексана и 10 мас.% циклогексана, добавляют 300 м.д.

хлора в виде четыреххлористого углерода. Через 3 ч работы определяют состав углеводородного продукта. Данные состава используют для расчета чисел изомеризации (ЧИ) ЧИС₅ и ЧИС₆, причем эти числа изомеризации определяются следующими формулами:

$$\text{ЧИС}_5 = 100 \cdot \text{изоС}_5 / (\text{изоС}_5 + \text{н-С}_5) \text{ и}$$

$$\text{ЧИС}_6 = 100 \cdot 2,2 \text{ ДМБ} / (2,2 \text{ ДМБ} + 2,3 \text{ ДМБ} + 2 \text{ МП} + 3 \text{ МП} + \text{нС}_6),$$

в которых символы изоС₅, н-С₅, 2,2 ДМБ, 2,3 ДМБ, 2 МП, 3 МП и нС₆ представляют собой концентрации углеводородов

изоС₅=изопентан,

н-С₅=нормальный пентан,

2,2 ДМБ=2,2-диметилбутан,

2,3 ДМБ=2,3-диметилбутан,

2 МП=2-метилпентан,

3 МП=3-метилпентан,

нС₆=нормальный гексан.

В описанном выше эксперименте числа изомеризации имеют следующие значения ЧИС₅=56 и ЧИС₆=19. Концентрация продуктов крекинга (бутан и более легкие) составляет меньше чем 0,3 мас. %.

Пример 2

Экструдаты оксида алюминия (300 г) высокой чистоты, содержащие 0,28 мас. % платины и 1,1 мас. % хлора и имеющие объем пор 0,5 мл/г, приготовленные по методике, аналогичной описанной в первой части Примера 1, переносят в круглодонную колбу. Затем экструдаты в колбе обрабатывают чистым водородом при расходе 500 мл/мин при 400°C в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры в азоте. В колбу добавляют 376 г раствора этилалюминийдихлорида, 20 мас. %, в гептане. В ходе добавления температура возрастает до 42°C и в последующем она возрастает до 85°C. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре в продолжение 1 часа. В ходе этой реакции через катализатор пропускают поток азота (100 мл/мин). Затем из круглодонной колбы сливают жидкость, причем остатки жидкости выпаривают при температуре 130°C в токе азота 3000 мл/мин. После высушивания продукт в круглодонной колбе нагревают до 675°C в токе смеси 5% водорода и 95% азота (общий поток 2 л/мин). После 1 часа активации при 675°C, используя тот же поток смеси водорода с азотом, продукт охлаждают до комнатной температуры в чистом азоте, завершая приготовление катализатора согласно изобретению.

Небольшую порцию полученного таким образом катализатора (10 г) переносят в реактор для испытания, исключая доступ воздуха. Затем повышают температуру до 155 °C и через катализатор пропускают смесь углеводородного сырья и водорода. Молекулярное соотношение водород/углеводородное сырье составляет 0,1, давление 3,1 МПа и скорость подачи равна 5 г углеводорода на 1 г катализатора в час. В углеводородное сырье, состоящее из н-бутана, добавляют 100 м. д. четыреххлористого углерода. Примерно через 1000 минут работы определяют состав продукта. Данные состава используют для расчета чисел изомеризации ЧИС₄ используя следующую формулу:

$$\text{ЧИС}_4 = 100 \cdot \text{изоС}_4 / (\text{изоС}_4 + \text{н-С}_4).$$

Найдено, что ЧИС₄ равно 62,5.

Пример 3

Экструдаты оксида алюминия (300 г) высокой чистоты, содержащие 0,28 мас. % платины и 1,1 мас. % хлора и имеющие объем пор 0,5 мл/г, приготовленные по методике, аналогичной описанной в первой части Примера 1, переносят в круглодонную колбу. Затем экструдаты в колбе обрабатывают водородом (100% чистоты) при расходе 500 мл/мин при 400°C в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры в азоте. В колбу добавляют 380 г раствора этилалюминийдихлорида, 20 мас. %, в гептане. В ходе добавления температура возрастала от 28 до 50°C и в последующем она возросла до 85°C. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре в продолжение 1 часа. В ходе этой реакции через катализатор пропускают поток азота (100 мл/мин). Затем из круглодонной колбы сливают жидкость, причем остатки жидкости выпаривают при температуре 130°C в токе азота 1300 мл/мин. Затем продукт охлаждают до комнатной температуры. Таким образом получают сравнительный катализатор в соответствии с описанием патента Великобритании 1432639, который содержит 0,26 мас. % платины и примерно 8 мас. % хлора.

Для того чтобы получить катализатор по этому изобретению, повторяют способ получения сравнительного катализатора в соответствии с описанием патента Великобритании 1432639 за исключением того, что продукт подвергают дополнительной стадии активации. После удаления оставшейся жидкости путем выпаривания при температуре 130°C в токе азота 1300 мл/мин продукт в круглодонной колбе нагревают до 640°C в токе смеси 5% водорода и 95% азота (общий поток 2 л/мин). В соответствии с данным изобретением после 1 часа активации при 640°C, используя тот же поток смеси водорода с азотом, продукт охлаждают до комнатной температуры в чистом азоте, завершая приготовление катализатора.

Как сравнительный катализатор в соответствии с патентом Великобритании 1432639, так и катализатор согласно этому изобретению испытывают по методике, описанной выше в Примере 1. Примерно через 1000 минут работы определяют состав нефтепродукта. Данные состава используют для расчета чисел изомеризации ЧИС₅ и ЧИС₆. Результаты испытаний приведены в табл.1.

Из табл. 1 видно, что катализатор этого изобретения, который отличается от катализатора в соответствии с патентом Великобритании 1432639 только тем, что его подвергают высокотемпературной обработке в присутствии водорода, обладает гораздо большей активностью при изомеризации, о чем свидетельствуют повышенные значения ЧИС₅ и ЧИС₆.

Пример 4

Экструдаты оксида алюминия (250 г) высокой чистоты, содержащие 0,28 мас. % платины и 1,1 мас. % хлора и имеющие объем пор 0,5 мл/г, приготовленные по методике, аналогичной описанной в первой части Примера 1, переносят в круглодонную колбу.

Затем в колбу добавляют 280 г раствора триэтилалюминия, 20 мас.%, в гептане. В ходе добавления температура возрастает от 28 до 52°C и в последующем она возрастает до 85°C. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре в продолжение 1 часа. В ходе этой реакции через катализатор пропускают поток азота (100 мл/мин). Затем из круглодонной колбы сливают жидкость.

Вводят поток хлористого водорода, водорода и азота. Через 35 минут поток хлористого водорода увеличивают от 120 до 720 мл/мин. В то же самое время поток азота уменьшается от 1600 мл/мин до нуля, а поток водорода - от 200 до 72 мл/мин. В этот момент времени температура составляет 108 °C. Затем катализатор за 35 минут нагревают до 250°C в токе хлористого водорода (720 мл/мин) и водорода - 72 мл/мин и выдерживают при этой температуре в течение 2 часов. Затем перекрывают ток хлористого водорода и увеличивают поток водорода до 500 мл/мин. Температура увеличивается до 350 °C. Катализатор выдерживают в этих условиях в течение 1 часа, после чего катализатор охлаждают до комнатной температуры в чистом азоте. Таким образом получают сравнительный катализатор в соответствии с описанием патента Великобритании 952348, который содержит примерно 7,2 мас.% хлора.

Для того чтобы получить катализатор по этому изобретению, полученный выше катализатор в соответствии с патентом Великобритании 952348 нагревают в круглодонной колбе до 640°C в токе смеси 5% водорода и 95% азота (общий поток 2 л/мин). После 1 часа активации при 640°C, используя тот же поток смеси водорода с азотом, продукт охлаждают до комнатной температуры в чистом азоте, завершая получение катализатора согласно этому изобретению.

Как сравнительный катализатор в соответствии с патентом Великобритании 952348, так и катализатор согласно этому изобретению, испытывают по методике, описанной выше в Примере 1. Примерно через 1000 минут работы определяют состав углеводородного продукта. Данные состава используют для расчета чисел изомеризации ЧИС₅ и ЧИС₆ для обоих опытов. Полученные результаты испытаний приведены в табл.2.

Из табл. 2 видно, что катализатор этого изобретения, который отличается от катализатора в соответствии с патентом Великобритании 952348 только тем, что его подвергают высокотемпературной обработке в присутствии водорода, обладает гораздо большей активностью при изомеризации, о чем свидетельствуют повышенные значения ЧИС₅ и ЧИС₆.

Формула изобретения:

1. Способ получения активированной каталитической композиции, включающей следующие стадии: а) получение композиции, содержащей благородный металл VIII группы и алюмооксидный носитель, содержащий до 20 мас.% других компонентов, выбранных из групп, включающей диоксид кремния, оксид магния, оксид титана и оксид циркония; б) необязательно восстановление благородного металла; с) контактирование продукта стадии (а) или (б) с соединением алюминия с

углеводородным заместителем, отличающийся тем, что дополнительно содержит стадию высокотемпературной активации (d), где продукт стадии (с) контактирует с водородсодержащим газом при температуре выше 500°C, при условии, что если присутствующее в каталитической композиции соединение алюминия с углеводородным заместителем не является галогенидом соединения алюминия с углеводородным заместителем, то необходимо активировать каталитическую композицию, путем контактирования с соединением галогена либо до, либо в ходе стадии активации.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение алюминия с углеводородным заместителем, присутствующее в каталитической композиции, подлежащей активации, представляет собой галогенид соединения алюминия с углеводородным заместителем.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что галогенид соединения алюминия с углеводородным заместителем представляет собой хлорид алюминия с углеводородным заместителем.

4. Способ по п.2 или 3, отличающийся тем, что галогенид соединения алюминия с углеводородным заместителем представляет собой соединение формулы $AlX_nR_1R_2$, в которой X представляет собой атом галогена, радикалы R1 и R2 могут быть одинаковыми или различными и их выбирают из алкильной группы и арильной группы, имеющей от 1 до 12 атомов углерода, у имеет значение 1 или 2, n и m имеют значение 0 или 1, причем сумма n, m и t равна 3.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что присутствующее в каталитической композиции соединение алюминия с углеводородным заместителем соответствует формуле $AlR_1R_2R_3$, в которой радикалы R1, R2 и R3 могут быть одинаковыми или различными и их выбирают из алкильных или арильных групп, имеющих от 1 до 12 атомов углерода.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что каталитическую композицию, включающую соединение алюминия с углеводородным заместителем, которое не является галогенидом соединения алюминия с углеводородным заместителем, контактируют с соединением галогена до осуществления стадии активации.

7. Способ по любому из пп.2-4 или 6, отличающийся тем, что каталитическую композицию активируют с использованием водородсодержащего газа, который не содержит никаких галогенсодержащих соединений.

8. Способ по любому из пп.2-6, отличающийся тем, что каталитическую композицию активируют с использованием газа, который кроме водорода содержит галогенсодержащее соединение.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что галогенсодержащим соединением является хлористый водород.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что каталитическая композиция содержит платину в качестве благородного металла VIII группы.

11. Активированная каталитическая композиция, содержащая благородный

металл VIII группы и носитель-оксид алюминия, отличающаяся тем, что она получена по любому из пп.1-10.

12. Способ превращения углеводородного сырья путем его контактирования с активированной каталитической композицией, отличающийся тем, что используют

активированную каталитическую композицию по п.11.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что в способе изомеризации n-парафинов сырье, содержащее n-парафины, контактирует с активированной каталитической композицией по п.11 в присутствии водорода.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Катализатор	ЧИС ₅	ЧИС ₆
<u>Катализатор по патенту</u>		
Великобритании 1432639	5,8	3,0
Катализатор согласно изобретению	61,9	21,8

Таблица 2

Катализатор	ЧИС ₅	ЧИС ₆
<u>Катализатор по патенту</u>		
Великобритании 952348	31,4	8,6
Катализатор согласно изобретению	49,0	14,3

RU 2 191 627 C 2

RU 2 191 627 C 2