

УДК 665.656:541.128

*Л.К. Патриляк, А.В. Яковенко***АЛКІЛУВАННЯ ІЗОБУТАНУ БУТЕНАМИ У МІКРОКАТАЛІТИЧНИХ УМОВАХ В ІМПУЛЬСНОМУ РЕЖИМІ****Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, м. Київ, Україна**

Алкілування ізобутану бутенами – один із небагатьох важливих нафтохімічних процесів, що досі реалізується з використанням рідких неорганічних кислот. Пошук нових, високоактивних твердих каталізаторів алкілування активно здійснюється вже впродовж століття. Розроблення нових експрес-методів тестування каталізаторів сприятиме прогресу у даній галузі. Тому метою роботи була перевірка можливості проведення бімолекулярної реакції алкілування ізобутану бутенами в мікрореакторі в імпульсному варіанті подачі сировини. Було синтезовано цеолітовмісний каталізатор алкілування, який охарактеризовано з використанням рентгенофазового аналізу, термопрограмованої десорбції аміаку та низькотемпературної адсорбції азоту. Каталітичні дослідження здійснювали у мікрореакторі, вмонтованому у схему газового хроматографа, що забезпечувало online аналіз продуктів реакції. Подачу суміші ізобутан/бутени здійснювали за допомогою петлі у потік газу-носія гелію. Тестування виконано за температур 80, 100, 135 та 185°C. Встановлено, що значна кількість продуктів не десорбується потоком газу-носія та утримується каталізатором при згаданих температурах реакції, тоді як підвищення температури десорбції до 380°C сприяє видаленню продуктів перетворення з поверхні каталізатора. Найвищий вихід продуктів склав 27% за 80°C. Зі збільшенням температури до 185°C він падає до 15%. Показано, що запропонований метод тестування каталізаторів алкілування є перспективним для подальшого використання при пошуку ефективних твердофазних каталізаторів алкілування ізобутану бутенами.

**Ключові слова:** алкілування ізобутану бутенами, каталізатор цеолітний, мікрореактор, умови випробування, імпульсний режим.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2021-134-1-55-61

**Вступ**

Сучасний стан повітряного басейну планети викликає суттєве занепокоєння, оскільки є одним із найважливіших чинників впливу на здоров'я людини. Незважаючи на пошуки нових альтернативних джерел енергії, які замінять моторне паливо та певне поширення біопалив, палива нафтового походження все ще мають значне світове споживання, що невпинно зростає. Тому процеси поглиблення перероблення нафти, що максимально зменшують її втрати, та покращують асортимент і якість кінцевих продуктів перетворення, є дуже актуальними.

Алкілування ізоалканів алкенами – процес, який активно розвивають нафтопереробні країни світу з кінця 30-х років 20 століття, коли він був реалізований з використанням як каталіза-

торів рідких кислот [1], що викликає низку проблем пов'язаних із агресивністю концентрованих неорганічних кислот і їх негативним впливом на обладнання та навколишнє середовище.

З відкриттям цеолітів, які почали широко застосовувати в різних галузях хімічної індустрії, не обійшлося без спроб їх використання у реакції алкілування ізоалканів [2–4]. Згідно з літературними даними найперспективнішими каталізаторами алкілування вважаються цеоліти типу фожазиту, що поєднують у своєму складі кислотні центри Бренстеда та Льюїса. Процес алкілування на цеолітовмісних каталізаторах відбувається за карбоній-йонним механізмом [2,5].

Реакцію алкілування на твердих цеолітних каталізаторах реалізують при невисоких температурах, низькому часі контакту з алкеновою

сировиною і значному надлишку ізоалканів для зменшення швидкості побічних процесів олігомеризації та циклізації, що призводять до швидкої дезактивації каталізатора. Низька працездатність твердих каталізаторів спричинена незіставимо вищою адсорбційною здатністю бутенів як ненасичених структур на кислотних центрах каталізатора порівняно з адсорбційною здатністю ізобутану [6]. Пошук і дослідження нових каталізаторів алкілування активно ведеться уже майже ціле століття. Для забезпечення максимально вигідних умов для перебігу цільової реакції використовують різні методичні підходи.

Найефективнішим способом запобігання процесу конденсації бутенів є забезпечення високих співвідношень ізобутан/бутени в зоні конверсії. Значного поширення набули проточні системи випробування, у яких термоактивований каталізатор змочують ізобутаном, а потім, на змочений шар подають ізобутан-бутенову суміш з низьким (на рівні 10) співвідношенням ізобутан/бутени [7]. За таких умов каталізатор працює задовільно лише лічені хвилини. Використовують також автоклавний спосіб випробування [8], в якому на дегідратований в автоклаві каталізатор напускають ізобутан, а потім дозують бутени. У результаті співвідношення ізобутан/бутени є доволі високим та збільшується в міру випрацьовування бутенів. Основний недолік цього способу полягає в тому, що продукти реакції залишаються в зоні реакції, а вони отруюють каталізатор [8].

Найкращим є проточно-циркуляційний режим алкілування з внутрішньореакторною циркуляцією ізобутану [2,5], що забезпечує дуже високі (1000–5000) 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. Однак, усі згадані методи вимагають значної кількості каталізатора та сировини, а також тривалі у часі.

Відомо, що важливим і зручним при проведенні тестування нових каталізаторів є можливість використання експресних мікрометодів, що забезпечують незначний час перебування сировини та продуктів перетворення на шарі каталізатора, є швидкими у використанні, а також дозволяють обходитися малими кількостями каталізатора та сировини. Досі такі дослідження нами було проведено лише для мономолекулярних процесів крекінгу кумолу, ізомери-

зації гексану, диспропорціонування толуолу [9–11].

Тому метою даної роботи була перевірка можливості проведення тестування бімолекулярної реакції алкілування ізобутану бутенами у мікрокаталітичних умовах в імпульсному варіанті.

### *Експериментальна частина*

#### *Синтез каталізатора*

Передсинтезні гранули готували змішуванням каоліну, метакаоліну, алюмосилікатної шпінелі та водного розчину силікатного скла з наступною формовкою в “язкої маси на екструдері. При цьому одержували гранули діаметром 4 мм та висотою 6–8 мм. Їх сушили при 100°C упродовж 12 год і прожарювали 2 год за 740°C для переведення каоліну до метакаоліну.

Синтез фожазиту в гранулах вели в межах поля кристалізації цеоліту типу Y, що описується молярними співвідношеннями активних оксидів:  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,4$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8-14$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=20-35$ .

Для приготування реакційної суміші використовували водні розчини силікатного скла та гідроксиду натрію, а також алюмокремнегелеву рентгеноаморфну затравку складу  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,1$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=19$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=19$ , що сприяла кристалізації цеоліту типу Y у мета каолін-шпінелевій матриці. Всі реагенти брались у таких масових співвідношеннях, щоб забезпечити вказане вище необхідне для синтезу молярне співвідношення активних оксидів. Кристалізацію цеоліту проводили в титановому реакторі за 110–120°C упродовж 30 годин, після чого гранули промивали гарячою водою до pH 9, сушили й використовували як основу для приготування каталізатора алкілування.

Каталізатор готували шляхом послідовних іонних обмінів вихідного цеолітного натрію на кальцій, лантан та амоній з 1 М водних розчинів нітратів цих солей. Було виконано три двогодинних послідовних обміни на кальцій при 85°C, два чотиригодинних послідовних обміни на лантан при 150°C та один півгодинний обмін на амоній при 85°C. Після кожного йонного обміну фільтрати аналізували на вміст відповідних катіонів і проводили фотометричне визначення натрію для розрахунку балансу катіонів у синтезованому каталізаторі. Таким чином було приготовано каталізатор алкілування наступного катіонного складу: 48%  $\text{La}^{3+}$ , 28%  $\text{Ca}^{2+}$ , 20%  $\text{NH}_4^+$ , 4%  $\text{Na}^+$ .

#### *Фізико-хімічні методи дослідження*

Рентгенофазові дослідження було проведено з використанням дифрактометра ДРОН-4-07

у фільтрованому (Ni) CuK<sub>α</sub> випромінюванні у відбитому пучку при геометрії зйомки за Бреггом-Бретано у кутовому інтервалі 5–35 град з кроком 0,05 і експозицією в точці 1 с.

Ізотерми адсорбції/десорбції (–196°C) азоту для цеолітних каталізаторів знімали на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e після попереднього вакуумування. Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVAVinФ.

Термопрограмовану десорбцію (ТПД) аміаку проводили у мікрореакторі із нержавіючої сталі внутрішнім діаметром 3 мм, розташованому коаксіально всередині кожуха, вмонтованого в схему хроматографа «Цвет 2» на місці випарувувала. Зразок каталізатора (фракція 0,063–0,1 мм) обмежувався з обох боків кварцом (0,2–0,5 мм). В ролі газу-носія виступав гелій. При дегідратації зразка температуру піднімали зі швидкістю 10±1°C/хв в два етапи: від 50 до 200°C та від 200 до 380°C. Після дегідратації зразка його охолоджували до 200°C та через силіконову мембрану в головці реакторного блоку шприцом подавали аміак порціями 1 см<sup>3</sup> до насичення цеоліту. При наступній десорбції аміаку температуру з тією ж швидкістю 10±1°C/хв. Підвищували температуру до 500°C, отримуючи термопрограмовану криву. Кількість та силу кислотних центрів визначали за кількістю десорбованого аміаку в різних температурних діапазонах.

#### *Каталітичні дослідження*

Методика експрес тестування зводилася до проведення активації досліджуваного каталізатора, реакції алкілування на ньому і хроматографічного online аналізу утворених продуктів конверсії та непрореагованих вихідних речовин.

Установку створено на базі хроматографа «Цвет-530», дообладнаного мікрореактором із ловушкою V-подібної форми, вмонтованим у хроматографічну схему перед випарувувачем. Реактор із нержавіючої сталі у верхній частині охолоджується проточною водою, і має пристрій (змінну петлю) для подачі газоподібних або рідких реагентів. Його нагрів здійснюється за допомогою пічки, робочим елементом якої слугує ніхромова спіраль, ізольована азбестовим кожухом. Подача газу-носія здійснювалася у нижній частині реактора.

Каталізатор масою 0,1 г, із розміром зерна 0,063–0,1 мм, розташовують у реакторі у вигляді шару, обмеженого зверху та знизу кварцовою кришкою (фракція 0,1–0,2 мм). Нижній шар

кварцової кришки утримується сіткою із нержавіючої сталі. Кварц забезпечує рівномірність подачі реакційної суміші та запобігає винесенню каталізатора її потоком.

Досліджуваний зразок піддають активації до температури 380°C в потоці газу-носія (гелію). Після чого каталізатор охолоджують у системі до робочої температури. Реакцію алкілування експрес-методом можна реалізувати в широкому діапазоні температур.

Підготовка реакційної суміші ізобутан/бутени здійснюється в стаціонарному балоні. Готову суміш реагентів вводять в дозуючу петлю об'ємом від 0,5 до 4,0 см<sup>3</sup>, яка з'єднана з реактором через кран-дозатор. При швидкості 10 см<sup>3</sup>/хв впродовж 3–4 хв петлю заповнюють реагентами, після чого за допомогою крана-дозатора відбувається її з'єднання з реактором. Суміш реагентів витісняється потоком гелію (10 см<sup>3</sup>/хв) на шар каталізатора, на якому протікає реакція алкілування. Після реакційної зони продукти потрапляють у вловлювач, що охолоджується в посудині Дьюара рідким азотом упродовж 15 хв. Їх переводять у випарник шляхом одночасного збільшення потоку газу-носія до 75 мл/хв і заміною Дьюара на прогріту до 200°C портативну піч. Внаслідок цього всі компоненти випаровуються і в пароподібному стані безперешкодно виносяться прискореним потоком газу-носія у трубку-випарник і далі на колонку хроматографа. Аналіз продуктів конверсії та неконвертованих вихідних компонентів проводиться за допомогою полум'яно-іонізаційного детектора з використанням набивної колонки з нержавіючої сталі довжиною 3 м та внутрішнім діаметром 0,3 см, з нерухомою фазою SE-30 на інертному носії INERTON N-AW-HMDS. Температура аналізу 50°C, витрата гелію 23 см<sup>3</sup>/хв.

Алкілування ізобутану з вмістом основного продукту 99,7 мас.% проводили технічною сумішшю бутенів Ярославського заводу синтетичного каучуку (бутен-1 – 22%, бутен-2-транс – 32,2%, бутен-2-цис – 25,2%, ізобутилен – 3%, бутадиєн – 0,4%).

#### *Результати та обговорення*

##### *Характеристики каталізатора*

Дані рентгеноструктурного аналізу (рис. 1) свідчать, що синтезований цеоліт має фожазитову кристалічну структуру типу Y, оскільки характеризується такими ж дифракційними піками, як і чистий цеоліт Y (2θ=10,1; 11,8; 15,6; 18,6; 20,3; 22,7; 23,6; 25,7; 26,9; 29,5; 30,6; 31,3; 32,4; 33,9°).

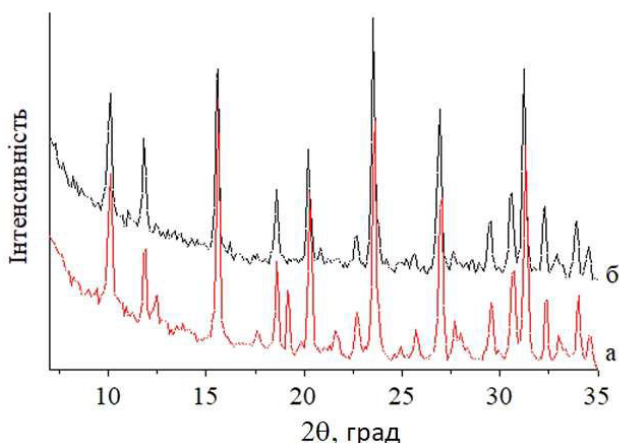


Рис. 1. Дифрактограми синтезованого цеолітного каталізатора (а) та порошкоподібного цеоліту типу Y (б)

Синтезований зразок має доволі значну поверхню за БЕТ – 410 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Окрім традиційних для цеолітів мікропор, йому притаманна мезопористість, що забезпечується наявністю транспортних пор з середнім розміром 60 Å. Тому каталізатор має покращені дифузійно-кінетичні параметри, що важливо для проведення бімолекулярної реакції алкілування. Внесок мезопористості близько 8,5%. Раніше було показано, що каталізатори алкілування одержані аналогічним методом на основі каоліну, демонструють вищу ефективність порівняно із чистим синтетичним цеолітом при алкілуванні ізобутану бутенами у проточно-циркуляційному режимі [12].

Кислотні властивості синтезованого зразка вивчали методом термопрограмованої десорбції аміаку (табл. 1). Спектр ТПД аміаку зразка демонструє максимум десорбції при 460°C, що свідчить про наявність у зразку центрів, що за силою кислотності є проміжними між центрами середньої сили та сильними. Як відомо, ТПД аміаку не розрізняє кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, а показує їх суму. Дуже імовірно, що обидва типи центрів відносяться до розряду середньо кислотних (1,0 ммоль/г), хоча наявна і значна кількість слабких центрів у межах десорбції за 300–400°C (0,7 моль/г), так і сильних центрів зі спадаючим числом за 500–650°C (0,3 ммоль/г).

#### Каталітичні дослідження

Алкілування здійснювали в широкому діапазоні температур, починаючи з 80–100°C за незначних (до 0,03 МПа) надлишкових тисків у реакторі при дозуванні на шар каталізатора 4 см<sup>3</sup> парів суміші ізобутан/бутени зі співвідношенням 1,6:1. Температурну точку 135°C було обрано як критичну для ізобутану та 185°C як суперкритичний діапазон [13].

Виходи розраховували на пропущені бутени, беручи до уваги вказане вище співвідношення ізобутан/бутени в реакційній суміші та чистоту технічних бутенів.

В табл. 2 наведено концентрації одержаних продуктів реакції в залежності від температури реакції. Конверсія сировини була повною. Серед продуктів реакції не зафіксовано ні ізобутану, ні бутенів. Це цілком закономірно, оскільки кількість кислотних центрів у наважці каталізатора масою 0,1 г (0,2 ммоль) фактично співпадає із кількістю поданої сировини (0,17 ммоль). Однак, при нижчих температурах 80 та 100°C у продуктах практично не зафіксовано цільової фракції C<sub>8</sub>, яка з'являється лише при переході до критичних температур 135 та 180°C.

На рис. 2,а показано зміну виходу продуктів реакції. Найсуттєвіше представлена фракція продуктів C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub>. Максимальний сумарний вихід продуктів склав 9,5% за суперкритичних умов.

Оскільки відомо, що як вихідні бутени, так продукти перетворення схильні до затримання на шарі каталізатора [6] було проведено десорбцію продуктів з каталізатора не просто продувкою інертним газом при температурі реакції, а шляхом підняття температури в реакторі до 380°C. Останню обрано виходячи з того, що при ній активували каталізатор. Вищі температури десорбції могли б сприяти погіршенню його активності [2].

Тепер вже спостерігається зворотна картина (табл. 3). Найбільше десорбованих продуктів отримано як раз при нижчих температурах реакції і їх кількість падає зі збільшенням температури. Слід зауважити, що переважну більшість продуктів складають продукти олігомеризації C<sub>9+</sub> та крекінгу.

Таблиця 1

Адсорбційні та кислотні властивості каталізатора

Адсорбційні показники				Кислотність, ммоль/г			
S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>мікро</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>серед</sub> , Å	Слабка	Середня	Сильна	Загальна
410	370	35	60	0,7	1,0	0,3	2,0

Таблиця 2  
Склад продуктів алкілування, які десорбуються з цеолітного катализатора потоком гелію

Фракція	C, мас.%			
	80 <sup>0</sup> C	100 <sup>0</sup> C	135 <sup>0</sup> C	185 <sup>0</sup> C
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	89,95	84,50	71,23	75,02
	4,79	9,16	6,26	5,19
	5,26	6,34	16,44	18,01
Загалом	100,00	100,00	93,93	95,22
C <sub>8</sub>	–	–	3,13	1,56
	–	–	–	1,25
	–	–	–	0,88
	–	–	1,72	1,09
	–	–	1,20	–
	–	–	6,07	4,78
Загалом	–	–	6,07	4,78
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблиця 3  
Склад продуктів алкілування, які десорбуються з цеолітного катализатора потоком гелію при підвищенні температури реактора до 380<sup>0</sup>C та витримуванні його при цій температурі впродовж 10 хв

Фракція	C, мас.%			
	80 <sup>0</sup> C	100 <sup>0</sup> C	135 <sup>0</sup> C	185 <sup>0</sup> C
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	35,48	36,23	17,56	3,89
	5,66	5,97	5,74	1,09
	11,56	16,60	10,09	–
Загалом	52,70	58,79	17,39	4,98
C <sub>8</sub>	1,23	2,61	–	–
	1,54	2,80	5,45	–
	3,28	3,88	3,44	2,77
	6,94	7,62	10,24	18,61
	2,57	1,96	3,59	4,14
Загалом	15,56	18,87	22,72	25,52
C <sub>9+</sub>	23,66	11,62	23,35	39,06
	2,51	2,80	5,68	11,43
	1,74	2,10	3,23	5,31
	3,83	5,82	11,62	13,70
	31,74	22,34	43,89	69,50
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00

Максимальний сумарний вихід продуктів (рис. 2,б) склав 27% при 80<sup>0</sup>C, який зменшується до 15% при 185<sup>0</sup>C. Вихід цільової фракції C<sub>8</sub> не більше 4%.

Таким чином, незважаючи на біомолекулярність реакції алкілування ізобутану бутенами, даний карбоній-йонний процес також вдалося реалізувати у мікроімпульсних умовах. Закономірно, що за імпульсних умов важко досягти високих виходів, особливо у біомолекулярній реакції. Однак, не виключено, що заміна газу-

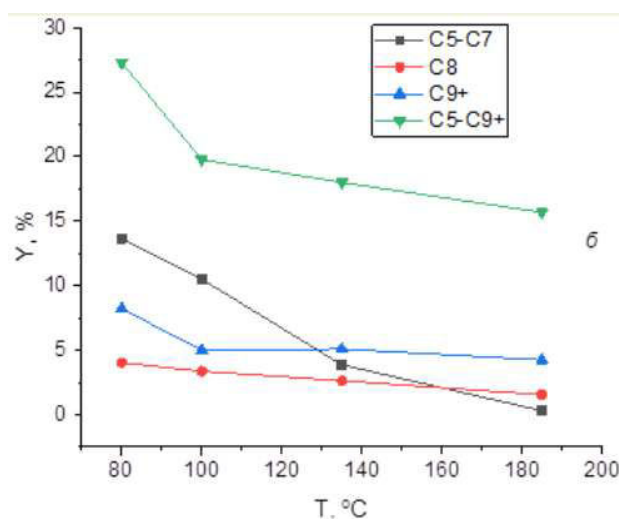
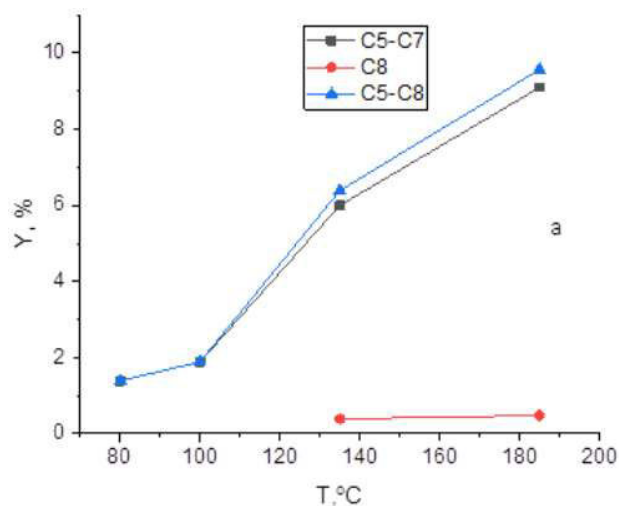


Рис. 2. Вихід продуктів алкілування, які десорбуються з катализатора в залежності від температури реакції:  
а – десорбція при температурі реакції,  
б – десорбція при 380<sup>0</sup>C

носія гелію на потік ізобутану, в який буде дозуватися суміш бутенів, може сприяти як збільшенню сумарних виходів продуктів, так і цільової фракції триметилпентанів. Тому запропонований тестовий варіант мікрокаталітичної реалізації процесу буде однозначно корисним при пошуку нових ефективних твердих катализаторів алкілування ізобутану бутенами, які, незважаючи на спроби використання як катализаторів алкілування йонних рідин [14,15], все ще залишаються найперспективнішими заміниками рідких кислот [3–5].

#### Висновки

1. Вперше проведено біомолекулярну реакцію алкілування ізобутану бутенами у мікрокаталітичних умовах.

2. В діапазоні температур близьких до оптимальних та за суперкритичних умов протестовано гранульований полікатион-декатіонований цеолітний катализатор алкілювання, синтезований на основі каоліну, що характеризується розвиненою мікропористою системою та наявністю мезопор із середнім діаметром 60 Å.

3. Встановлено, що переважна більшість продуктів реакції, одержаних при низьких температурах, утримується на кислотних центрах катализатора і десорбується лише при збільшенні температури.

4. Показано перспективність запропонованого методичного підходу для експрес-тестування нових твердих катализаторів алкілювання.

#### Подяки

Публікація містить результати досліджень, здійснених за грантом НФД України за конкурсним проектом 2020.01/0042.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ipatieff V.N., Grosse A.V.* Reaction of paraffins with olefins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1935. – Vol.57. – P.1616-1621.
2. *Патрылак К.И., Бортышевский В.А., Сидоренко В.Н.* Алкилирование на цеолитах. – Киев: Наукова думка, 1991.
3. *Mechanism of byproducts formation in the isobutane/butene alkylation on HY zeolites / Chen Z., Gao F., Ren K., Wu Q., Luo Y., Zhou H., Zhang M., Xu Q.* // *RSC Adv.* – 2018. – Vol.8. – P.3392-3398.
4. *Alkylation of isobutane/2-butene over modified FAU-type zeolites / Ro Y., Gim M.Y., Lee J.W., Lee E.J., Song I.K.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2018. – Vol.18. – P.6547-6551.
5. *Patrylak K., Patrylak L., Repetskyi I.* Mechanisms of alkylation of isobutane by butenes and H/D exchange in isobutane molecules on acid zeolites // *Theor. Exp. Chem.* – 2013. – Vol.49. – P.143-157.
6. *Regulation of isobutane/1-butene adsorption behaviors on the acidic ionic liquids-functionalized MCM-22 zeolite / Jin K., Zhang T., Yuan S., Tang S.* // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2018. – Vol.26. – P.127-136.
7. *Weitkamp J., Traa Y.* Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? // *Catal. Today.* – 1999. – Vol.49. – P.193-199.
8. *О механизме реакции алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах / Лавренов А.В., Финевич В.П., Кирилов В.Л., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаяев Б.С.* // *Нефтехимия.* – 2003. – Т.43. – С.361-365.
9. *Patrylak L.* Chemisorption and the distribution of acid Y zeolite cumene cracking products // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2000. – Vol.18. – P.399-408.
10. *Peculiarities of disproportionation of toluene on acidic pentasil zeolites / Voloshina Yu., Ivanenko V., Patrylak L., Patrylak K., Manza I., Ionin V.* // *Theor. Exp. Chem.* – 2009. – Vol.45. – P.118-121.
11. *Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils / Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G.* // *J. Porous Mater.* – 2019. – Vol.26. – P.861-868.
12. *Patrylak L.K., Bartosh P.I.* Mechanism of the alkylation of isobutane by butenes on zeolite catalysts // *Theor. Exp. Chem.* – 2003. – Vol.39. – P.177-183.
13. *Alkylation of isobutane with C4 olefins under conventional and supercritical conditions / Koklin A.E., Chan V.M.Kh., Kazanskii V.B., Bogdan V.I.* // *Kinet. Catal.* – 2010. – Vol.51. – P.410-415.
14. *Alkylation of isobutane with 2-butene using ionic liquids as catalyst / Bui Th.L.Th, Korth W., Aschauer S., Jess A.* // *Green Chem.* – 2009. – Vol.11. – P.1961-1967.
15. *Experimental and modeling study of isobutane alkylation with C4 olefin catalyzed by Bronsted acidic ionic liquid/sulfuric acid / Zheng W., Cao P., Yuan Yu., Huang Ch., Wang Zh., Sun W., Zhao L.* // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol.377. – Article No. 119578.

Надійшла до редакції 30.10.2020

#### ALKYLATION OF ISOBUTANE WITH BUTENES UNDER MICROCATALYTIC CONDITIONS IN PULSE MODE

*L.K. Patrylak\*, A.V. Yakovenko*

**V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine**

\* e-mail: lkpg@ukr.net

Alkylation of isobutane with butenes is one of few important petrochemical processes that is still implemented using liquid acids. New highly active solid alkylation catalysts are investigated for century. The development of new rapid methods for testing catalysts will contribute to progress in this area. Therefore, the aim of the work was to test the possibility of conducting a bimolecular reaction of alkylation of isobutane with butenes in a microreactor in a pulsed mode of feeding. A zeolite-containing alkylation catalyst was synthesized and characterized by X-ray diffraction analysis, temperature-programmed desorption of ammonia and low-temperature nitrogen adsorption. Catalytic studies were performed in a microreactor built into the gas chromatograph scheme, which provided online analysis of the reaction products. The isobutane /butenes mixture was fed into the helium carrier gas stream via a loop. Testing was performed at 80, 100, 135 and 185°C. It was found that a significant amount of products is not desorbed by the carrier gas and is retained by the catalyst at reaction temperatures, while an increase in desorption temperature to 380°C promotes removing the products from the catalyst surface. The highest yield of products was 27% at 80°C. With increasing the reaction temperature, the yield drops to 15%. It was shown that the developed method of testing of alkylation catalysts is promising for further use in the search for efficient solid-phase alkylation catalysts.

**Keywords:** isobutane/butenes alkylation; zeolite catalyst; microreactor; test conditions; pulse mode.

## REFERENCES

1. Ipatieff VN, Grosse AV. Reaction of paraffins with olefins. *J Am Chem Soc*. 1935; 57: 1616-1621. doi: 10.1021/ja01312a034.
2. Patrylak KI, Bortyshevski VA, Sidorenko VN. Alkilirovanie na tseolitakh [Alkylation over zeolites]. Kyiv: Naukova Dumka; 1991. (*in Russian*).
3. Chen Z, Gao F, Ren K, Wu Q, Luo Y, Zhou H, et al. Mechanism of byproducts formation in the isobutane/butene alkylation on HY zeolites. *RSC Adv*. 2018; 8: 3392-3398. doi: 10.1039/C7RA12629H.
4. Ro Y, Gim MY, Lee JW, Lee EJ, Song IK. Alkylation of isobutane/2-butene over modified FAU-type zeolites. *J Nanosci Nanotechnol*. 2018; 18: 6547-6551. doi: 10.1166/jnn.2018.15665.
5. Patrylak KI, Patrylak LK, Repetskyi IA. Mechanisms of alkylation of isobutane by butenes and H/D exchange in isobutane molecules on acid zeolites. *Theor Exp Chem*. 2013; 49: 143-157. doi: 10.1007/s11237-013-9308-8.
6. Jin K, Zhang T, Yuan S, Tang S. Regulation of isobutane/1-butene adsorption behaviors on the acidic ionic liquids-functionalized MCM-22 zeolite. *Chin J Chem Eng*. 2018; 26: 127-136. doi: 10.1016/j.cjche.2017.05.023.
7. Weitkamp J, Traa Y. Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? *Catal Today*. 1999; 49: 193-199. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00424-6.
8. Lavrenov AV, Finevich VP, Kirilov VL, Paukshtis EA, Duplyakin VK, Bal'zhinimaev BS. *O mekhanizme reaktsii alkilirovaniya isobutana butenami na tsyrkonijsulfatnykh katalizatorakh* [On the mechanism of alkylation of isobutane with butenes on zirconium sulfate catalysts]. *Pet Chem*. 2003; 43: 324-328. (*in Russian*).
9. Patrylak L. Chemisorption and the distribution of acid Y zeolite cumene cracking products. *Adsorpt Sci Technol*. 2000; 18: 399-408. doi: 10.1260/0263617001493512.
10. Voloshina YG, Ivanenko VV, Patrylak LK, Patrylak KI, Manza IA, Ionin VA. Peculiarities of disproportionation of toluene on acidic pentasil zeolites. *Theor Exp Chem*. 2009; 45: 118-121. doi: 10.1007/s11237-009-9072-y.
11. Patrylak LK, Krylova MM, Pertko OP, Voloshyna YG. Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils. *J Porous Mater*. 2019; 26: 861-868. doi: 10.1007/s10934-018-0685-1.
12. Patrylak LK, Bartosh PI. Mechanism of the alkylation of isobutane by butenes on zeolite catalysts. *Theor Exp Chem*. 2003; 39: 177-183. doi: 10.1023/A:1024989108762.
13. Koklin AE, Chan VM, Kazanskii VB, Bogdan VI. Alkylation of isobutane with C4 olefins under conventional and supercritical conditions. *Kinet Catal*. 2010; 51: 410-415. doi: 10.1134/S0023158410030146.
14. Bui TL, Korth W, Aschauer S, Jess A. Alkylation of isobutane with 2-butene using ionic liquids as catalyst. *Green Chem*. 2009; 11: 1961-1967. doi: 10.1039/B913872B.
15. Zheng W, Cao P, Yuan Y, Huang C, Wang Z, Sun W, et al. Experimental and modeling study of isobutane alkylation with C4 olefin catalyzed by Bronsted acidic ionic liquid/sulfuric acid. *Chem Eng J*. 2019; 377: 119578. doi: 10.1016/j.cej.2018.07.180.