

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490949 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.06.11(51) Int. Cl. C07C 2/58 (2006.01)
C07C 9/16 (2006.01)
B01J 29/12 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.12.14

(54) КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ТВЕРДОЙ КИСЛОТОЙ АЛКИЛИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВ С ПОМОЩЬЮ АДСОРБЕНТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(31) 63/256,516

(72) Изобретатель:

(32) 2021.10.15

Мухерджи Митраджит, Вадхри
Вамси М., Воджох Завер, Джоши
Нарендра (US)

(33) US

(86) PCT/US2022/052903

(87) WO 2023/064644 2023.04.20

(88) 2023.06.22

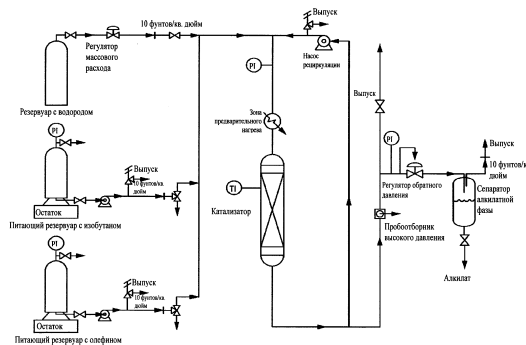
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Нагапетян Э.А. (AM)

ЭКЗЕЛУС ИНК. (US)

(57) В данном изобретении описаны способы алкилирования изобутана, которые включают систему каталитических реакций, содержащую кристаллический цеолитный катализатор и адсорбент молекулярных сит, модифицированных редкоземельными элементами (RE-MSA). Кристаллический цеолитный катализатор содержит полости и большие полости содалита с молярным соотношением Si/Al 20 или менее, менее 0,5 мас.% щелочных металлов; и до 5 мас.% Pt, Pd и/или Ni, при этом плотность кислотных центров (включая как центры кислоты Льюиса, так и кислоты Бренстеда) составляет по меньшей мере 100 мкмоль/г. Адсорбент молекулярных сит, модифицированный RE (Re-MSA), содержащий полости и большие полости содалита, с молярным соотношением Si/Al 20 или менее, менее 1 мас.% щелочных металлов, при этом RE (редкоземельные элементы) находятся в диапазоне 10-30 мас.%, переходные металлы, выбранные из групп 9-11, находятся в диапазоне от 2 до 10 мас.%, а плотность кислотных центров составляет не более 30 мкмоль/г. Изобретение также включает способы получения RE-MSA.



A1

202490949

202490949

A1

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ТВЕРДОЙ КИСЛОТой АЛКИЛИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВ С ПОМОЩЬЮ АДСОРБЕНТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Данная заявка испрашивает приоритет по предварительной заявке на патент США № 63/256516, поданной 15 октября 2021 г.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Алкилат с высоким октановым числом является наиболее чистой продукцией смешиваемых бензинов, получаемой на нефтеперерабатывающем заводе. Термин «алкилат» относится к продукту реакции изобутана с олефинами. Алкилат является идеальным компонентом чистого топлива, поскольку загрязнение от алкилата ниже и алкилат имеет низкую токсичность. Алкилат смешивали с бензином в течение десятилетий для повышения октанового числа и, следовательно, улучшения антидетонационных свойств бензина. Важность алкилатов для нефтеперерабатывающих заводов продолжает расти. В данное время производится около 13 % или более 12 миллионов баррелей в день североамериканского топлива. Для нефтеперерабатывающих заводов, стремящихся соответствовать более строгим спецификациям моторного топлива, уполномоченных для распространения по всему миру, инвестирование в мощности для алкилирования может привести к повышению гибкости и рентабельности. Алкилат в настоящее время производят с помощью жидких кислотных катализаторов. Обычно нефтеперерабатывающие заводы применяют либо плавиковую кислоту (HF), которая может быть смертоносной при разлиии, либо серную кислоту (H₂SO₄), которая также является потенциально вредоносной, а ее переработка является достаточно дорогой.

В реакции алкилирования легкие олефины подвергают реакции с изопарафинами (обычно, изобутаном) в присутствии сильнокислотного катализатора. Алкилирование изобутана с C₂–C₅ олефинами заключается в серии последовательных и одновременных реакций, обусловленных промежуточными соединениями карбокатионов. Первой стадией является добавление протона к изобутану с получением трет-бутила или катиона т-бутила. Затем катион т-бутила добавляют к олефину с получением соответствующего карбокатиона C₈. Данные карбокатионы C₈ можно изомеризовать посредством гидридного переноса и метильных сдвигов с получением более стабильных катионов. Затем катионы C₈ подвергают быстрому гидриднему переносу с изобутаном с получением

требуемой молекулы изооктана, а катион т-бутила регенирируют для сохранения последовательности цепи.

К сожалению, при алкилировании происходят не только эти реакции. Существует ряд вторичных реакций, которые, в целом, приводят к снижению качества алкилата. Вследствие добавления второго олефина к катиону C_8^+ , полученному в первичной реакции, возникает полимеризация, тем самым образуя катионы с более, чем 8 атомами углерода, такие как катионы C_{12}^+ . Катион C_{12}^+ может продолжать реагировать с олефином с получением более крупного катиона. Последующее добавление олефинов к карбокатионам, или полимеризация олефинов обычно считают основным путем деактивации катализатора. Реакцию добавления олефинов иногда называют «стадией полимеризации», при этом реакцию гидридного переноса называют «основной реакцией алкилирования». Реакция полимеризации приводит к образованию «кокса». Более тяжелые молекулы алкилата могут затем подвергаться крекингу над кислотными центрами с получением более легких углеводородов C_5 - C_7 . В результате алкилат состоит из парафиновых молекул от легкого изопентана (C_5H_{12}) до более тяжелых углеводородов ($C_{12}H_{26}$ и более).

Твердокислотные катализаторы разрабатывались в качестве альтернативы жидким катализаторам в течение около 30 лет. Некоторые из данных катализаторов включают $AlCl_3$; соединения платины; гетерополикислоты, такие как вольфраматы; и жидкие кислоты, иммобилизованные на диоксиде кремния, полимерах или других твердых подложках. Также применяли натуральные или искусственные цеолиты. Твердокислотные катализаторы могут быть выполнены с возможностью улучшения избирательности и снижения производственных затрат, но они быстро приводят к деактивации в условиях реакции алкилирования, обусловленному двумя механизмами: 1) образование «кокса» на активных центрах из реакции полимеризации олефинов; и 2) закупоривание пор тяжелыми молекулами алкила приводит к закупориванию структуры пор твердых катализаторов, тем самым снижая возможность доступа к кислотным центрам.

Существовал большой интерес к разработке улучшенных твердокислотных катализаторов алкилирования. Например, в заявке на патент Японии № 1- 245853, патентах США №№ 3962133 и 4116880 и патентах Соединенного Королевства №№ 1432720 и 1389237 описаны улучшенные H_2SO_4 суперкислотные катализаторы; патентах США №№ 5220095, 5731256, 5489729, 5364976, 5288685 и европейской заявке на патент № 714871A описаны катализаторы CF_3SO_3 H/диоксид кремния; в патентах США №№ 5391527, и 5739074 описаны катализаторы Pt— $AlCl_3$ —KCl/ Al_2O_3 ; в патентах США №№ 5157196, 5190904, 5346676, 5221777, 5120897, 5245101, 5012033, 5157197 и

опубликованной заявке РСТ № WO 95/126815 и т. д. описаны катализаторы на основе кислоты Льюиса, такие как SbF_5 , BF_3 и AlCl_3 ; в патентах №№ 5324881 и 5475178 описаны катализаторы на основе гетерополикислоты; в патентах США №№ 3917738 и 4384161 описаны катализаторы с молекулярным ситом. Тем не менее, несмотря на продолжающиеся в течение 50 лет усилия, все еще остается неудовлетворенной потребность в улучшенных, стабильных и экономичных твердокислотных катализаторах алкилирования.

Твердокислотные катализаторы, такие как цеолитные катализаторы, которые имеют множество H^+ , или кислотных центров, которые являются менее токсичными и менее опасными; однако такие катализаторы имеют меньше H^+ или кислотных центров, чем жидкие кислотные катализаторы, и только часть таких кислотных центров являются достаточно сильными, чтобы катализировать реакции алкилирования. Принципиально отличающиеся от жидких кислот цеолиты имеют разные степени заполнения центров, которые отличаются по существу своей природой (кислота Бренстеда по сравнению с кислотой Льюиса) и силой. В зависимости от типа цеолита, содержания в нем алюминия и обменной процедуры присутствуют центры кислот Бренстеда и Льюиса, имеющие широкий диапазон силы и концентрации. Цеолиты демонстрируют значительно более низкую протонную (кислотных центров) концентрацию, чем жидкие кислоты. Например, 1 г H_2SO_4 содержит 20×10^{-3} моль протонов, в то время как 1 г HУ-цеолита с соотношением Si/Al равным пяти, содержит не более 1×10^{-3} молей протонов, из которых 20–30 % являются достаточно сильными, чтобы катализировать реакцию алкилирования. В результате срок эксплуатации твердокислотного катализатора обычно на 2 порядка короче, чем у жидкого кислотного катализатора, что затрудняет разработку коммерчески конкурентных технологий алкилирования парафина с помощью твердокислотных катализаторов.

Способы изготовления цеолитовых катализаторов, имеющих улучшенные характеристики алкилирования описаны Lercher et al. в патенте США № 7459412. Катализаторы, описанные в данном патенте содержат кристаллический цеолит с молярным отношением диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3) менее 10 и содержание щелочного металла 0,2 мас.% или менее. В приведенных примерах Lercher et al. обрабатывали коммерческий цеолит X нитратом лантана, а затем нитратом аммония и обжигали при 450 °C в потоке воздуха с получением цеолитового катализатора с низким содержанием щелочного металла. Lercher et al. сообщают, что катализатор должен иметь максимально возможную концентрацию центров кислоты Бренстеда и низкую концентрацию центров сильной кислоты Льюиса. Центры кислоты Льюиса являются

каталитически неактивными, но связывают олефины, которые ускоряют олигомеризацию и деактивацию катализатора. Lercher et al. сообщают, что центры кислоты Льюиса возникают из катионов алюминия, которые высвобождаются из кристаллической решетки во время стадии кальцинации.

Способы предшествующего уровня техники, которые не сочетают обработку редкоземельными элементами с деаммонированием, описаны с температурами деаммонирования по меньшей мере 500 °С. См. патенты США №№ 3893942, 3851004, и 5986158.

Высвобождение алюминия из цеолитной кристаллической решетки известно как деалюминирование и возникает при повышенной температуре в присутствии водяного пара. Например, Lutz et al. в публикации “Investigations of the Mechanism of Dealumination of Zeolite Y by Steam: Tuned Mesopore Formation Versus the Si/Al Ratio,” in the Proceedings of the 14th Int'l Zeolite Conf., pp. 25-30 (2004) описывают деалюминирование цеолита Y при 1 баре водяного пара при 500 °С, 600 °С и 700 °С, демонстрируя повышение скорости деалюминирования при повышении температуры.

ВВЕДЕНИЕ

Из литературы хорошо известно, что для отделения олефинов от парафинов можно применять адсорбенты молекулярных сит. Адсорбенты, применяемые в процессе отделения, обычно представляют собой кристаллические алюмосиликаты, модифицированные металлом. В частности, цеолиты NaX можно применять в качестве адсорбента в поле разделения из-за их более сильной каркасной полярности, что, в свою очередь, может создавать более сильное взаимодействие с полярными группами. Herden et al. изучали жидкофазную адсорбцию 1-октена и октана на ионообменных X цеолитах¹. Авторы исследования показали, что значения теплоты погружения были выше для 1-октена, чем для октана, что, по-видимому, связано с конкретным взаимодействием 1-октена с катионами. Данные результаты также показали сильное влияние природы катионов в цеолитах. Например, было показано, что самодиффузия 1-октена снижалась в последовательности KX > NaX > BaX. Однако такие адсорбенты, как цеолиты, обменивающиеся со щелочами и щелочноземельными металлами, которые в основном отображают взаимодействия Ван-дер-Ваальса между каркасом и сорбатом, являются не достаточно селективными для полного удаления менее полярных примесей. Часто необходимо отделение посредством специфических взаимодействий между адсорбентом и адсорбатом. Во многих случаях металлы являются ионообменными на цеолите, что

обычно приводит к увеличению способности сит по адсорбции ненасыщенных соединений. d-орбитали данных металлов могут участвовать в образовании связей с ненасыщенными углеводородами неклассическим образом. Данный тип связывания называется π -комплексобразованием^{2,3}. Многие металлы, в частности, переходные металлы, такие как Cu, Ag, Co, Ni исследовали для этих целей. π -комплексобразование было успешно применено для отделения олефин/парафина с помощью жидких растворов, содержащих ионы серебра или меди.⁴⁻⁶ Селективную адсорбцию олефинов по сравнению с парафинами в жидкой фазе успешно используют для различных областей применения. Например, Liu et al.⁷ обнаружили, что смеси CuCl и хлоралюминатной ионной жидкости катализируют реакцию алкилирования изобутана/бутена более эффективно, чем чистые хлоралюминатные ионные жидкости, поскольку полученный CuAlCl₄ может обратимо адсорбировать часть бутена и, следовательно, повышать соотношение изобутана/бутена в реакции, последовательно уменьшая побочные реакции и улучшая избирательность TMR.

Также предпринималось несколько попыток применять π -комплексобразование для разделения смесей олефин/парафин в системах газ-твердое вещество. Padin et al.⁸ показали, что однослойный дисперсный AgNO₃/ SiO₂ демонстрировал высокую избирательность и способность для 1-бутена по сравнению с 1-бутаном действовать, таким образом, как превосходный сепарационный сорбент. Очистки 1-бутена путем удаления следовых количеств 1,3-бутадиена достигали с помощью Ag⁺-обменного Y-цеолита. Влияние изменения содержания серебра в Ag-Y на адсорбцию 1,3-бутадиена систематически изучали с помощью Ag-Y с разными соотношениями Si/ Al и смешанных Ag⁺-Na⁺ ионообменных цеолитов (AgNa-Y).⁹ Сообщалось, что AgNa-Y с содержанием Ag 26 мас.% Ag демонстрировал превосходные характеристики очистки для данного применения. С другой стороны, Takahashi et al.¹⁰ сообщали, что путем превращения Cu²⁺ в Cu⁺ в ионообменном цеолите Y получали новый адсорбент для отделения 1-бутен/1,3-бутадиена. Авторы исследования сообщили, что характеристики Cu(I)-Y оказались превосходящими аналогичный Ag-Y приблизительно на порядок величины. Кроме того, Cu-Y также демонстрировал превосходную устойчивость к Ag-Y в отношении воздействия на H₂S/H₂. Jin et al.¹¹ разработали новый мезопористый адсорбент Fe-Cu/MCM-41, для селективного отделения 1-бутена/н-бутана. Авторы сообщали, что совместное импрегнирование ионов Fe²⁺ с ионами Cu⁺ внутри мезопор MCM-41 дает превосходную способность разделения 1-бутен/н-бутан, по сравнению с Cu-MCM-41, по видимому, из-за того, что разновидности Fe²⁺ действовали как вид окислительно-восстановительного буфера и улучшали химическую стабильность разновидностей Cu⁺, которые отвечают за π -комплексобразование с олефинами. В литературе также

отмечались другие сорбенты для селективной адсорбции олефина на основе π -комплексобразования: Ag^+ -обменные смолы,^{12,13} однослойный CuCl на сшитых глинах,¹⁴ и однослойный $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$.¹⁵⁻¹⁷

Denayer et al.^{18,19} оценивали ряд (переходных) металлообменных цеолитов с разной топологией и соотношением Si/Al для их потенциала для отделения циклопентадиена (CPD) от 1-октена. Co , Ni и Ag -обменные цеолиты с высоким содержанием диоксида кремния были выбраны в качестве кандидатов для центр-специфического взаимодействия. Авторы отметили, что среди всех тестируемых материалов цеолит X, который первым обменивался ионами кальция, затем обжигался и впоследствии обменивался ионами кобальта (называемый CoCaX50), демонстрировал наивысшую избирательность и адсорбирующую способность.

Влияния воздействия H_2 и H_2S на адсорбцию 1,3-бутадиена/1-бутена посредством Ag-Y были рассмотрены в литературе^{9,20}. На основе анализа с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) считается, что Ag^+ в Ag-Y , подвергнутый реакции с H_2S с получением Ag_2S приводит к снижению адсорбционной способности. Однако, степени разделения для 1,3- бутадиена/1-бутена были еще достаточно высокими для того, чтобы применение для очистки оставалось конкурентоспособным. С другой стороны, воздействие H_2 на Ag-Y было вредным из-за снижения Ag^+ до Ag^0 , что приводит к существенному ухудшению π -комплексобразования. В качестве решения была предложена регенерация путем окисления, которая была успешно продемонстрирована и были определены оптимальные условия окисления в отношении адсорбции олефина.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В первом аспекте в настоящем изобретении предложен способ алкилирования изобутана, включающий: прохождение исходной смеси, содержащей избыток изобутана и C_2 – C_5 -олефинов, в реакционную камеру; причем реакционная камера содержит: кристаллический цеолитный катализатор, содержащий полости и большие полости содалита с молярным соотношением Si/Al 20 или менее, менее 0,5 массового процента щелочных металлов; и до 5 мас.% Pt , Pd и/или Ni , при этом плотность кислотных центров (включая как центры кислоты Льюиса, так и кислоты Бренстеда) составляет по меньшей мере 100 мкмоль/г; адсорбент молекулярных сит (MSA — англ: molecular sieve adsorbent), модифицированный редкоземельными элементами (RE — англ: Rare-Earth), содержащий полости и большие полости содалита, с молярным соотношением Si/Al 20 или менее, менее 1 мас.% щелочных металлов, при этом RE (редкоземельные элементы) находятся в диапазоне от 10 до 30 мас.%, переходные металлы, выбранные из групп 9–11, находятся в

диапазоне от 2 мас.% до 10 мас.%, а плотность кислотных центров составляет не более 30 мкмоль/г. Следует отметить, что эти значения относятся к цеолитам, а не к связывающим веществам, наполнителям или другим структурным компонентам. Плотность кислотных центров измеряется обычными средствами, такими как определено в ASTM D4824-94 (повторно одобрен в 1998 г.). Предпочтительно, катализатор или адсорбент существуют в виде пеллет или гранул.

Изобретение аналогично включает систему каталитических реакций, содержащую катализатор и адсорбент, как описано выше. Система может быть дополнительно охарактеризована признаками устройства и условиями реакции.

Изобретение может быть дополнительно охарактеризовано одной или любой комбинацией следующих признаков: в котором в равновесном состоянии по меньшей мере 90 % C₂–C₅ олефинов превращают в продукты, и причем исследовательское октановое число (RON — англ. Research Octane Number) остается выше 90; и осуществление процесса для возраста катализатора 2,5 или выше по сравнению с таким же катализатором без регенерации; в котором равновесное состояние означает, что избирательность к изомерам C₈ изменяется на 10 % или менее по сравнению с общим периодом времени, который определяет возраст катализатора; в котором кристаллический цеолитный катализатор содержит редкоземельные элементы в диапазоне от 10 до 35 мас.%; в котором Re-MSA содержит микропоры диаметром по меньшей мере 8 ангстрем или в диапазоне 8–12 Å; способ осуществляют при давлении от 250 до 400 фунтов/кв. дюйм изб.; в котором концентрация C₂–C₅ олефинов в исходном сырье составляет от 1 мас.% до 30 мас.%; в котором соотношение концентрации изобутана к концентрации C₂–C₅ олефинов на входе слоя катализатора составляет 100–1000 моль/моль; в котором объемная скорость олефина составляет от 0,05/ч до 0,5/ч; в котором катализатор и Re-MSA регенируют в протекающем потоке газа, который по существу представляет собой водород при температуре по меньшей мере 250 °C; в котором катализатор содержит от 0,1 мас.% до 5 мас.% или от 0,5 до 4 мас.%, или от 1,0 до 3,0 мас.% элемента, выбранного из группы, состоящей из Pt, Pd, Ni и их комбинаций; в котором катализатор и Re-MSA регенируют потоком газа, который по меньшей мере на 50 об.% представляет собой водород; в котором катализатор и Re-MSA регенируют в протекающем водороде при температуре по меньшей мере 250 °C и объемной скорости подачи газа (GHSV — англ.: gas hourly space velocity) по меньшей мере 500; в котором способ осуществляют непрерывно для возраста катализатора 2–3,5 без регенерации катализатора или Re-MSA; в котором реакционная камера содержит упакованный слой Re-MSA, а затем слой катализатора; в котором реакционная камера содержит чередующиеся слои катализатора и

Re-MSA, содержащие по меньшей мере 2 слоя катализатора и 2 слоя Re-MSA; в котором реакционная камера содержит упакованный слой, состоящий из смеси катализатора и Re-MSA; в котором соотношение массы Re-MSA и массы катализатора в реакционной камере составляет от 0,1 до 10 масс./масс.; в котором реакционная камера содержит упакованный слой частиц, содержащий катализатор и Re-MSA, причем по меньшей мере 95 % частиц имеют диаметр по меньшей мере 0,1 мм; способ, осуществляемый при температуре от 45 до 90 °C; в котором C2–C5 олефин содержит менее 100 ч/млн воды; включающий осуществление процесса для возраста катализатора по меньшей мере 2,5 или возраста катализатора по меньшей мере 3,0 или в диапазоне от 2,5 до 5,0 или 4,0; и/или в котором MSA представляет собой молекулярное сито 13X.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен способ получения адсорбент молекулярных сит, модифицированный RE (Re-MSA), включающий: обеспечение адсорбента молекулярных сит (MSA), содержащего полости и большие полости содалита с молярным соотношением Si/Al 20 или менее, и первую концентрацию щелочного металла; приведение в контакт MSA с раствором, содержащим редкоземельный металл; обжиг указанного катализатора путем нагревания указанного Re-MSA до температуры по меньшей мере 575 °C с получением промежуточного соединения Re-MSA, содержащего редкоземельный металл и вторую концентрацию щелочного металла, которая меньше первой концентрации щелочного металла; приведение в контакт промежуточного соединения RE-MSA с раствором соли переходного металла, выбранного из групп 9–11, сушку для удаления избытка раствора, и нагревание до температуры превращения солей переходного металла в их оксидную форму.

Изобретение может быть дополнительно охарактеризовано одной или любой комбинацией следующих признаков: в котором стадия обжига до температуры по меньшей мере 575 °C, предпочтительно 600 °C, тем самым обеспечивает RE-MSA, в котором часть катионных центров щелочных металлов заменяют катионными центрами редкоземельных металлов; в котором стадия приведения в контакт с раствором солей переходного металла тем самым обеспечивает катализатор, в котором часть катионных центров щелочных металлов заменяют катионными центрами редкоземельных металлов, а другую часть катионных центров щелочных металлов заменяют катионными центрами переходных металлов; и дополнительно в котором нагревание до стадии температуры не превышает 450 °C и происходит в присутствии воздуха; в котором указанный редкоземельный металл выбирают из группы, состоящей из лантана, церия, неодима и празеодима, а указанные катионы редкоземельных металлов выбирают из группы, состоящей из катионов лантана, катионов церия, катионов неодима и катионов

празеодима; в котором редкоземельный металл включает лантан; в котором катионные центры щелочных металлов содержат по меньшей мере 90 мас.% катионных центров натрия; в котором катализатор имеет соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия от около 2 до около 35; в котором катализатор имеет соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия от около 2 до около 10; в котором раствор, содержащий редкоземельный металл, содержит водный раствор $\text{La}(\text{NO})_3$; в котором раствор, содержащий редкоземельный металл, содержит водный раствор $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$; в котором раствор, содержащий редкоземельный металл, содержит водный раствор LaCl_3 ; в котором раствор, содержащий редкоземельный металл, содержит водный раствор по меньшей мере 0,1 М ионов лантана или по меньшей мере 0,2 М La, или по меньшей мере 0,4 М La, или по меньшей мере 0,6 М La, или по меньшей мере 0,8 М La, или в диапазоне от 0,2 до 0,8 М La; в котором катализатор приводят в контакт с раствором редкоземельных металлов при температуре от 60 до 90 °С; в котором катализатор приводят в контакт с раствором редкоземельных металлов в течение периода времени около 2 часов; в котором стадия обжига не превышает 600 °С; в котором стадию обжига осуществляют в течение от 2 до 8 часов; в котором во время стадии обжига Re-MSA нагревают в присутствии воздуха, который имеет содержание влаги, которое не превышает 2,0 мас.% или не превышает 0,2 масс.%; в котором раствор солей переходного металла содержит водный раствор по меньшей мере 0,1 М или по меньшей мере 0,2 М, или по меньшей мере 0,3 М, или по меньшей мере 0,5 М, или по меньшей мере 1 М ионов металла; в котором стадия приведения в контакт раствора солей переходного металла, которая обеспечивает RE-MSA, в котором часть катионных центров щелочных металлов заменяют катионными центрами переходных металлов, содержит водный раствор нитратных, хлоридных, сульфатных, ацетатных, цитратных или оксолатных солей; и/или в котором MSA представляет собой 13X.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

На фиг. 1 схематически проиллюстрирован тестовый модуль, применяемый для скрининга адсорбентов.

Глоссарий

Возраст катализатора — «возраст катализатора» представляет собой массу олефина, подаваемого в реактор, деленную на массу катализатора + массу адсорбента.

Срок службы катализатора — возраст катализатора, при котором превращение олефина падает ниже 90 % определяют как «срок службы катализатора».

Температура обжига — термин «температура обжига» относится к максимальной температуре, применяемой в качестве промежуточной стадии в процедуре синтеза катализатора, предназначенной для удаления гидратационной сферы из ионов лантана и обеспечения твердотельного обмена между катионами лантана и натрия в содалите и больших полостях.

Температура регенерации — твердокислотный катализатор можно регенерировать при протекании газообразного водорода при повышенных температурах так, чтобы осуществить гидрокрекинг более тяжелых углеводородов и удалить их из цеолитовой структуры. Максимальная температура, применяемая на данной стадии, называется «температурой регенерации».

Превращение — термин «превращение реагента» относится к изменению молярного содержания или массы реагента между материалом, протекающим в реактор, и материалом, вытекающим из реактора, деленному на молярное содержание или массу реагента в материале, протекающем в реактор. Например, если в реактор подают 100 грамм олефина и 10 грамм олефина выходит из реактора, превращение составляет $[(100 - 10) / 100] = 90\%$ превращение олефина.

«Кристаллический цеолитический материал» означает материал, который может быть обнаружен методом рентгенографии и который обладает трехмерным каркасом из диоксида кремния с открытыми каналами в материале. Данные материалы также называют цеолитными структурами. Описание большого числа цеолитных структур можно найти в Zeomics structural compendium через веб-сайт <http://helios.princeton.edu/zeomics/>; хотя результаты измерений отверстий каналов в конкретных катализаторах следует определять традиционными методами. Хотя типичные цеолиты представляют собой алюмосиликаты, алюминий не является обязательным в катализаторах, применяемых в настоящем изобретении, которые предпочтительно содержат менее 1 мас.% Al, предпочтительно < 0,5 или < 0,1, или < 0,01 мас.% Al; если не указано иное, данные композиции относятся к катализатору, включающему связывающее вещество, или в некоторых предпочтительных вариантах осуществления относятся к композиции в кристаллической фазе. Кристаллический цеолитический катализатор, применяемый для превращения метана и/или DME в олефины, может называться Si/Ti цеолитическим катализатором, указывая на Ti в цеолитном каркасе Si-O.

«RON» означает исследовательское октановое число и является общеизвестной мерой качества топлива.

Олефины — в контексте настоящего документа термин «олефин» имеет свое обычное значение в данной области техники и применяется для обозначения любого

ненасыщенного углеводорода, содержащего одну или более пар атомов углерода, связанных двойной связью. Термин «легкие олефины» относится к C_2-C_6 олефинам. В данном изобретении C_2-C_6 олефины относятся к этилену, пропилену, н-бутилену, изобутилену и различным изомерам пентена и гексана. Фраза « C_2-C_6 олефины» имеет стандартное значение, охватывающее любую комбинацию олефинов в диапазоне C_2-C_6 без минимальных требований к любому из соединений C_2-C_6 .

Специалисту в данной области техники будет понятно, как определить размер пор (например, минимальный размер пор, среднее значение минимальных размеров пор) в катализаторе. Например, для определения атомных координат может использоваться метод рентгенографии (XRD — англ.: x-ray diffraction). Методы XRD для определения размера пор описаны, например, в публикации Pecharsky, V.K. et al, "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials," Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2005. Другие методы, которые можно применять при определении размера пор (например, размеров пор цеолита) включают, например, методы гелиевой пикнометрии или адсорбции аргона низкого давления. Эти и другие методы описаны в публикации Magee, J.S. et al, "Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology," Elsevier Publishing Company, July 1, 1993, pp. 185–195. Размеры пор мезопористых катализаторов могут быть определены с помощью, например, методов адсорбции азота, как описано в публикациях Gregg, S. J. et al, "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2nd Ed., Academic Press Inc., New York, 1982 и Rouquerol, F. et al, "Adsorption by powders and porous materials. Principles, Methodology and Applications," Academic Press Inc., New York,

Как обычно, фраза «имеющий молекулярный размер 5,1–5,6 Å» (или подобные) относится к наибольшим отверстиям канала в структуре MFI (не наибольшие размеры полостей), которые ограничивают размеры соединений, которые могут просачиваться из внутренней части цеолита. Это может быть также известно как ограничивающий диаметр пор. Наличие структуры MFI может быть охарактеризовано рентгенографией (XRD), изотермами адсорбции-десорбции N_2 . Пример представлен в публикации Silvestre-Albero et al., "Desilication of TS-1 zeolite for the oxidation of bulky molecules," *Cat. Comm.* 44 (2014) 35–39. Как обычно понимают, фраза «тетраэдрический титан» не требует, чтобы титан был в точности тетраэдрическим, но чтобы он соответствовал характеристическим значениям для Ti-замещенных цеолитов, таких как упоминаются в связи с публикацией Silvestre-Albero et al. Как общеизвестно, указанные молекулярные размеры в кристаллической структуре могут быть определены с помощью известных методов, в частности обычным методом адсорбции/десорбции газа, таким как описан в публикации Silvestre-Albero et al. Методы для определения структуры пор должны сходиться к одним

и тем же значениям; однако, если имеется существенное несоответствие, адсорбция/десорбция газа, описанная в публикации Silvestre-Albergo et al. будет решающей.

Избирательность — термин «избирательность» относится к объему производства конкретного продукта (или продуктов) в процентах от всех продуктов, полученных в результате реакции. Например, если 100 грамм продуктов получают в результате реакции и в данных продуктах находят 80 грамм октана, избирательность к октану среди всех продуктов составляет $80/100 = 80\%$. Избирательность может быть вычислена на основе массы, как в предшествующем примере, или может быть вычислена на основе молярного содержания, причем избирательность вычисляют путем деления молярного содержания конкретного продукта на молярное содержание всех продуктов. Если не указано иное, избирательность вычисляют на основе массы.

Выход — термин «выход» в данном документе применяется для обозначения количества продукта, вытекающего из реактора, деленного на количество реагента, втекающего в реактор; обычно выражается в процентах или в виде дроби. Массовый выход представляет собой массу конкретного продукта, деленную на вес сырья, применяемого для получения данного продукта.

Если не указано, «%» относятся к мас.%, которые являются синонимом вес.%. Предполагается, что поведение идеального газа является таким, что моль% является тем же, что и об.% в газовой фазе.

Применяемый в стандартной патентной терминологии термин «содержащий» означает «включающий» и не исключает дополнительные компоненты. Любые аспекты изобретения, описанные в сочетании с термином «содержащий» также включают более узкие варианты осуществления, в которых термин «содержащий» заменяют более узкими терминами «состоящий по существу из» или «состоящий из». В контексте данного описания термин «включает» или «включающий» не должны толковаться как ограничивающие изобретение, а скорее как перечисляющие иллюстративные компоненты. Применяемый в стандартной терминологии термин «системы» включает устройство и материалы (такие как реагенты и продукты) и условия в пределах устройства.

Изобретение дополнительно поясняется в приведенных ниже примерах. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретение может быть дополнительно охарактеризовано любыми wybranными описаниями из примеров, например, в пределах $\pm 20\%$ (или в пределах $\pm 10\%$) любого из значений в любом из примеров, таблиц или фигур; однако объем настоящего изобретения, в его более широких аспектах, не предназначен для ограничения этих примеров.

Пример 1

Исходным материалом было коммерческое молекулярное сито 13X от компании Sigma Aldrich, имеющее молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2,8 (Si/Al 1,4) и содержание натрия 15 % по массе. Адсорбент обозначали как адсорбент А.

Пример 2

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,2 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор лантана декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент В.

Пример 3

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,2 М раствора нитрата никеля и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент С.

Пример 4

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,2 М раствора нитрата меди и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент D.

Пример 5

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,2 М раствора нитрата бария и нагревали до 80 °С

при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,5 М раствора нитрата аммония и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор аммония декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент Е.

Пример 6

Молекулярное сито 13Х подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,2 М раствора нитрата кальция и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,5 М раствора нитрата аммония и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор аммония декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент F.

Пример 7

Эксперименты по активности алкилирования осуществляли с помощью установки реактора с изотермическим упакованным слоем, показанной на фиг. 1, таким образом, чтобы $d_T/d_P > 10$ и $L/d_P > 50$. Нагреванием управляли с помощью терморегулятора Omega и керамического нагревательного элемента. До введения в реактор сырье подавали через устройство для предварительного нагрева длиной приблизительно 75 см.

В реактор сначала загружали катализатор ExSact-3000 (15 г) и интересующий

адсорбент (10 г) и активировали путем протекания со скоростью 1 л/м азота при 350 °С в течение 4 часов и затем охлаждали до температуры реакции 45 °С. Затем в реакторе с помощью изобутана обеспечивали избыточное давление до 300 фунтов/кв. дюйм изб. Реакционную сырьевую смесь избытка изобутана и 1-бутена подавали в реактор при объемной скорости (WHSV —англ.: weight hour space velocity) 1/ч. Коэффициент рециркуляции поддерживали при 40 об/об. Образцы продукта ежечасно извлекали и анализировали с помощью газового хроматографа, оснащенного колонкой Petrocol DH 100 m. Влияние адсорбентов на характеристики катализатора ExSact 3000 для алкилирования 1-бутена с изобутаном показано в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики адсорбентов с применением молекулярного сита 13X.

Адсорбент №	Исходный материал	1-й обмен	2-й обмен	Срок службы катализатора
Отсутствует				Базовый
A	13 X	отсутствует	отсутствует	0
B	13 X	La ⁺³	отсутствует	1,23 базового
C	13 X	Ni ⁺²	отсутствует	Базовый
D	13 X	Cu ⁺²	отсутствует	Базовый
E	13 X	Ba ⁺²	NH ⁴⁺	0,8 базового
F	13 X	Ca ⁺²	NH ⁴⁺	0,8 базового

Таблица 1 демонстрирует преимущество применения RE-обменного молекулярного сита в качестве адсорбента.

Пример 8

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора нитрата бария и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза,

затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент G.

Пример 9

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора нитрата лития и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент H.

Пример 10

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора нитрата кальция и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент I.

Пример 11

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,2 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,8 М раствора нитрата алюминия и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 600 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент J.

Пример 12

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора фосфорной кислоты и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор кислоты декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент K.

Пример 13

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной

температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент L.

Пример 14

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора борной кислоты и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор кислоты декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент M.

Пример 15

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора нитрата никеля и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза,

затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент N.

Пример 16

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора нитрата меди и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент O.

Пример 17

Молекулярное сито 13X подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,8 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов.

Ионообменное молекулярное сито подвергали суспендированию в 0,2 М раствора нитрата кобальта и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент P.

Пример 18

Эксперименты по активности алкилирования осуществляли как описано в примере 7. Результаты обобщенно представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики адсорбентов с применением RE-обменных молекулярных сит 13X.

Адсорбент №	Исходный материал	1-й обмен	2-й обмен	Срок службы катализатора
G	13 X	La ⁺³	Ba ⁺	0
H	13 X	La ⁺³	Li ⁺	Базовый
I	13 X	La ⁺³	Ca ⁺²	Базовый
J	13 X	La ⁺³	Al ⁺³	0,86 базового
K	13 X	La ⁺³	PO ⁴⁻	Базовый
L	13 X	La ⁺³	La ⁺³	0,76 базового
M	13 X	La ⁺³	B ⁺	0,54 базового
N	13 X	La ⁺³	Ni ⁺²	1,5 базового
O	13 X	La ⁺³	Cu ⁺²	3 базового
P	13 X	La+3	Co+2	4 базового

В таблице 2 показаны преимущества проведения второго ионообмена либо с кобальтом (группа 9), никелем (группа 10), либо с медью (группа 11) при применении RE-обменного молекулярного сита в качестве адсорбента.

Пример 19

Исходным материалом было коммерческое молекулярное сито NaY от компании Sigma Aldrich, имеющее молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃ 5,2 и содержание натрия 13 % по массе. Данный адсорбент обозначали как адсорбент Q.

Пример 19

Молекулярное сито NaY подвергали ионному обмену путем суспендирования 15 грамм молекулярного сита в 150 мл 0,2 М раствора нитрата лантана и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли более двух раз, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Затем молекулярное сито удаляли для сушки при комнатной температуре. После ионного обмена молекулярное сито обжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов.

RE-обменное молекулярное сито NaY подвергали суспендированию в 0,2 М раствора нитрата меди и нагревали до 80 °С при перемешивании в течение 2 часов. Раствор нитрата декантировали и заменяли свежим раствором. Ионные обмены повторяли 3 раза, затем дважды промывали водой каждый раз по 75 мл. Ионообменное молекулярное сито затем сушили и обжигали при 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент R.

Пример 20

Адсорбент получали путем добавления раствора нитрата меди на подложку из g-оксида алюминия с высокой площадью поверхности посредством метода пропитки по влагоемкости. Затем адсорбент удаляли для сушки при комнатной температуре. После импрегнирования адсорбент сушили и обжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов. Данный адсорбент обозначали как адсорбент S.

Пример 21

Эксперименты по активности алкилирования осуществляли как описано в примере 7. Результаты обобщенно представлены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики адсорбентов с применением молекулярных сит NaY и g-оксида алюминия в качестве исходного материала

Адсорбент №	Исходный материал	1-й обмен	2-й обмен	Срок службы катализатора
Q	NaY	отсутствует	отсутствует	0
R	NaY	La ⁺³	Cu ⁺²	Базовый
S	Al ₂ O ₃	8 мас.% Cu	отсутствует	Базовый

В таблице 3 показано, что ни RE-обменный Y цеолит с медью, ни импрегнированный медью на g-оксиде алюминия не обеспечивает преимуществ в качестве адсорбента для алкилирования парафина.

Цитируемая литература

1. Herden, H. et al. "Liquid phase adsorption studies of octene-1 and octane on X-zeolites." Journal of Colloid and Interface Science 102 (1984): 227-231.
2. R.W. Rousseau, Handbook of Separation Process Technology, John Wiley & Sons, New York, 1987, p. 1024.

3. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; Interscience: New York, 1966; Chapters 25 and 28.
4. Quinn, H. W. In *Progress in Separation and Purification*; Perry, E. S. Ed.; Interscience: New York, 1971; Vol. 4.
5. Ho, W. S.; Doyle, G.; Savage, D. W.; Pruett, R. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 27, 334.
6. Blytas, G. C. In *Separation and Purification Technology*, Li, N. N., Calo, J. M., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1992. (10) Safarik, D. J.; Eldridge, R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 2571.
7. Liu, Y.; Li, R.; Sun, H.; Hu, R. Effects of catalyst composition on the ionic liquid catalyzed isobutane/2-butene alkylation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015, 398, 133–139.
8. Padin, J.; Yang, R. T.; Munson, C. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 3614.
9. Takahashi, A.; Yang, R. T.; Munson, C. L.; Chinn, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 3979.
10. Takahashi, A.; Yang, R. T.; Munson, C. L.; Chinn, D. Cu(I)-Y Zeolite as a Superior Adsorbent for Diene/Olefin Separation. *Langmuir* 2001, 17, 8405–8413.
11. Jin, M.; Kim, S. S.; Kim, Y. D.; Park, J.-N.; Kim, J. H.; Ko, C. H.; Kim, J.-N.; Kim, J. M. Redox-buffer effect of Fe²⁺ ions on the selective olefin/paraffin separation and hydrogen tolerance of a Cu⁺-based mesoporous adsorbent. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 6653–6657.
12. Yang, R. T.; Kikkinides, E. S. *AIChE J.* 1995, 41, 509.
13. Wu, Z.; Han, S. S.; Cho, S. H.; Kim, J. N.; Chue, K. T.; Yang, R.T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 2749.
14. Cheng, L. S.; Yang, R. T. *Adsorption* 1995, 1, 61.
15. Padin, J.; Yang, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 4224.
16. Rege, S. U.; Padin, J.; Yang, R. T. *AIChE J.* 1998, 44, 799.
17. Padin, J.; Yang, R. T. *Chem. Eng. Sci.* 2000, 55, 2607.
18. Denayer, Joeri & Huybrechts, Bart & Depla, Anouschka & Hermans, Yves & Gemoets, Frederik & Buren, Frederik & Kirschhock, Christine & Baron, Gino & Pierre, Jacobs. (2007). Removal of cyclopentadiene from 1-octene by transition metal containing zeolites. Part 1: Screening of the adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 103. 1-10.
19. Denayer, Joeri & Depla, Anouschka & Vermandel, Walter & Gemoets, Frederik & Buren, Frederik & Martens, Johan & Kirschhock, Christine & Baron, Gino & Pierre, Jacobs. (2007). Removal of cyclopentadiene from 1-octene by transition metal containing zeolites – Part 2: Stabilization of CoCaX zeolite by its cation distribution. *Microporous and Mesoporous Materials*. 103. 11-19.

20. Jayaraman, A.; Yang, R. T.; Munson, C. L.; Chinn, D., "Deactivation of L-Complexation Adsorbents by Hydrogen and Rejuvenation by Oxidation." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 4370.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ алкилирования изобутана, включающий:

прохождение исходной смеси, содержащей избыток изобутана и C2–C5-олефинов, в реакционную камеру;

причем реакционная камера содержит:

кристаллический цеолитный катализатор, содержащий полости и большие полости содалита с молярным соотношением Si/Al 20 или менее, менее 0,5 массового процента щелочных металлов; и до 5 мас.% Pt, Pd и/или Ni, при этом плотность кислотных центров (включая как центры кислоты Льюиса, так и кислоты Бренстеда) составляет по меньшей мере 100 мкмоль/г; и

адсорбент молекулярных сит, модифицированный редкоземельными элементами (RE) (Re-MSA), содержащий полости и большие полости содалита, с молярным соотношением Si/Al 20 или менее, менее 1 мас.% щелочных металлов, при этом RE (редкоземельные элементы) находятся в диапазоне 10–30 мас.%, переходные металлы, выбранные из групп 9–11, находятся в диапазоне от 2 мас.% до 10 мас.%, а плотность кислотных центров составляет не более 30 мкмоль/г.

2. Способ по п. 1, включающий:

причем в равновесном состоянии по меньшей мере 90 % C2–C5 олефинов превращают в продукты, и причем исследовательское октановое число (RON) остается выше 90; и осуществление процесса для возраста катализатора 2,5 или выше по сравнению с таким же катализатором без регенерации; и

причем равновесное состояние означает, что избирательность к изомерам C8 изменяется на 10 % или менее по сравнению с общим периодом времени, который определяет возраст катализатора.

3. Способ по п. 1 или 2, включающий:

причем кристаллический цеолитный катализатор содержит редкоземельные элементы в диапазоне от 10 до 35 мас.%;

причем Re-MSA содержит микропоры диаметром по меньшей мере 8 ангстрем или в диапазоне 8–12 Å.

4. Способ по любому из пп. 1–3, осуществляемый при давлении от 250 до 400 фунтов/кв. дюйм изб.

5. Способ по любому из пп. 1–3, в котором концентрация C2–C5 олефинов в исходном сырье составляет от 1 мас.% до 30 мас.%.
6. Способ по любому из пп. 1–3, в котором соотношение концентрации изобутана к концентрации C2–C5 олефинов на входе слоя катализатора составляет 100–1000 моль/моль.
7. Способ по любому из пп. 1–3, в котором объемная скорость олефина составляет от 0,05/ч до 0,5/ч.
8. Способ по любому из пп. 1–3, в котором катализатор и Re-MSA регенирируют в протекающем потоке газа, который по существу представляет собой водород при температуре по меньшей мере 250 °С; причем катализатор содержит от 0,1 мас.% до 5 мас.% или от 0,5 до 4 мас.%, или от 1,0 до 3,0 мас.% элемента, выбранного из группы, состоящей из Pt, Pd, Ni и их комбинаций.
9. Способ по любому из пп. 1–4, в котором катализатор и Re-MSA регенирируют потоком газа, который по меньшей мере на 50 об.% представляет собой водород.
10. Способ по любому из пп. 1–4, в котором катализатор и Re-MSA регенирируют в протекающем водороде при температуре по меньшей мере 250 °С и объемной скорости подачи газа (GHSV) по меньшей мере 500.
11. Способ по любому из пп. 1–10, причем способ осуществляют непрерывно для возраста катализатора 2–3,5 без регенерации катализатора или Re-MSA.
12. Способ по любому из пп. 1–7, в котором реакционная камера содержит упакованный слой катализатора, а затем слой Re-MSA.
13. Способ по любому из пп. 1–7, в котором реакционная камера содержит упакованный слой Re-MSA, а затем слой катализатора.
14. Способ по любому из пп. 1–7, в котором реакционная камера содержит чередующиеся слои катализатора и Re-MSA, содержащие по меньшей мере 2 слоя катализатора и 2 слоя Re-MSA.

15. Способ по любому из пп. 1–7, в котором реакционная камера содержит упакованный слой, состоящий из смеси катализатора и Re-MSA.
16. Способ по пп. 1–9, в котором соотношение массы Re-MSA и массы катализатора в реакционной камере составляет от 0,1 до 10 мас./мас.
17. Способ по любому из пп. 1–7, в котором реакционная камера содержит упакованный слой частиц, содержащий катализатор и Re-MSA, причем по меньшей мере 95 % частиц имеют диаметр по меньшей мере 0,1 мм.
18. Способ по любому из предшествующих пунктов, осуществляемый при температуре от 45 до 90 °С.
19. Способ по любому из пп. 1–18, в котором C2–C5 олефин содержит менее 100 ч/млн воды.
20. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий осуществление способа для возраста катализатора 2,5 или возраста катализатора 3,0.
21. Способ получения адсорбента молекулярных сит, модифицированного RE (Re-MSA), включающий:
- обеспечение адсорбента молекулярных сит (MSA), содержащего полости и большие полости содалита с молярным соотношением Si/Al 20 или менее, и первую концентрацию щелочного металла;
 - приведение в контакт MSA с раствором, содержащим редкоземельный металл;
 - обжиг указанного катализатора путем нагревания указанного Re-MSA до температуры по меньшей мере 575 °С с получением промежуточного соединения Re-MSA, содержащего редкоземельный металл и вторую концентрацию щелочного металла, которая меньше первой концентрации щелочного металла;
 - приведение в контакт промежуточного соединения RE-MSA с раствором соли переходного металла, выбранного из групп 9–11;
 - сушку для удаления избытка раствора; и
 - нагревание до температуры превращения солей переходного металла в их оксидную форму.

22. Способ по п. 21, в котором стадия обжига до температуры по меньшей мере 575 °С, предпочтительно 600 °С, тем самым обеспечивает RE-MSA, в котором часть катионных центров щелочных металлов заменяют катионными центрами редкоземельных металлов; причем стадия приведения в контакт с раствором солей переходного металла тем самым обеспечивает катализатор, в котором часть катионных центров щелочных металлов заменяют катионными центрами редкоземельных металлов, а другую часть катионных центров щелочных металлов заменяют катионными центрами переходных металлов; и дополнительно при этом нагревание до стадии температуры не превышает 450 °С и происходит в присутствии воздуха.

23. Способ по любому из пп. 21–22, в котором указанный редкоземельный металл выбирают из группы, состоящей из лантана, церия, неодима и празеодима, а указанные катионы редкоземельных металлов выбирают из группы, состоящей из катионов лантана, катионов церия, катионов неодима и катионов празеодима.

24. Способ по любому из пп. 21–23, в котором указанный редкоземельный металл включает лантан.

25. Способ по п. 22, в котором указанные катионные центры щелочных металлов содержат по меньшей мере 90 мас.% катионных центров натрия.

26. Способ по любому из пп. 21–25, в котором указанный катализатор имеет отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от около 2 до около 35.

27. Способ по любому из пп. 21–25, в котором указанный катализатор имеет отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от около 2 до около 10.

28. Способ по любому из пп. 21–27, в котором раствор, содержащий редкоземельный металл, содержит водный раствор $\text{La}(\text{NO})_3$.

29. Способ по любому из пп. 21–27, в котором раствор, содержащий редкоземельный металл, содержит водный раствор $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

30. Способ по любому из пп. 21–27, в котором раствор, содержащий редкоземельный

металл, содержит водный раствор LaCl_3 .

31. Способ по любому из пп. 21–27, в котором раствор, содержащий редкоземельный металл, содержит водный раствор по меньшей мере 0,1 М ионов лантана или по меньшей мере 0,2 М La, или по меньшей мере 0,4 М La, или по меньшей мере 0,6 М La, или по меньшей мере 0,8 М La, или в диапазоне от 0,2 до 0,8 М La.

32. Способ по любому из пп. 21–31, в котором указанный катализатор приводят в контакт с раствором редкоземельных металлов при температуре от 60 до 90 °С.

33. Способ по п. 32, в котором катализатор приводят в контакт с раствором редкоземельных металлов в течение периода времени около 2 часов.

34. Способ по любому из пп. 21–33, в котором стадия обжига не превышает 600 °С.

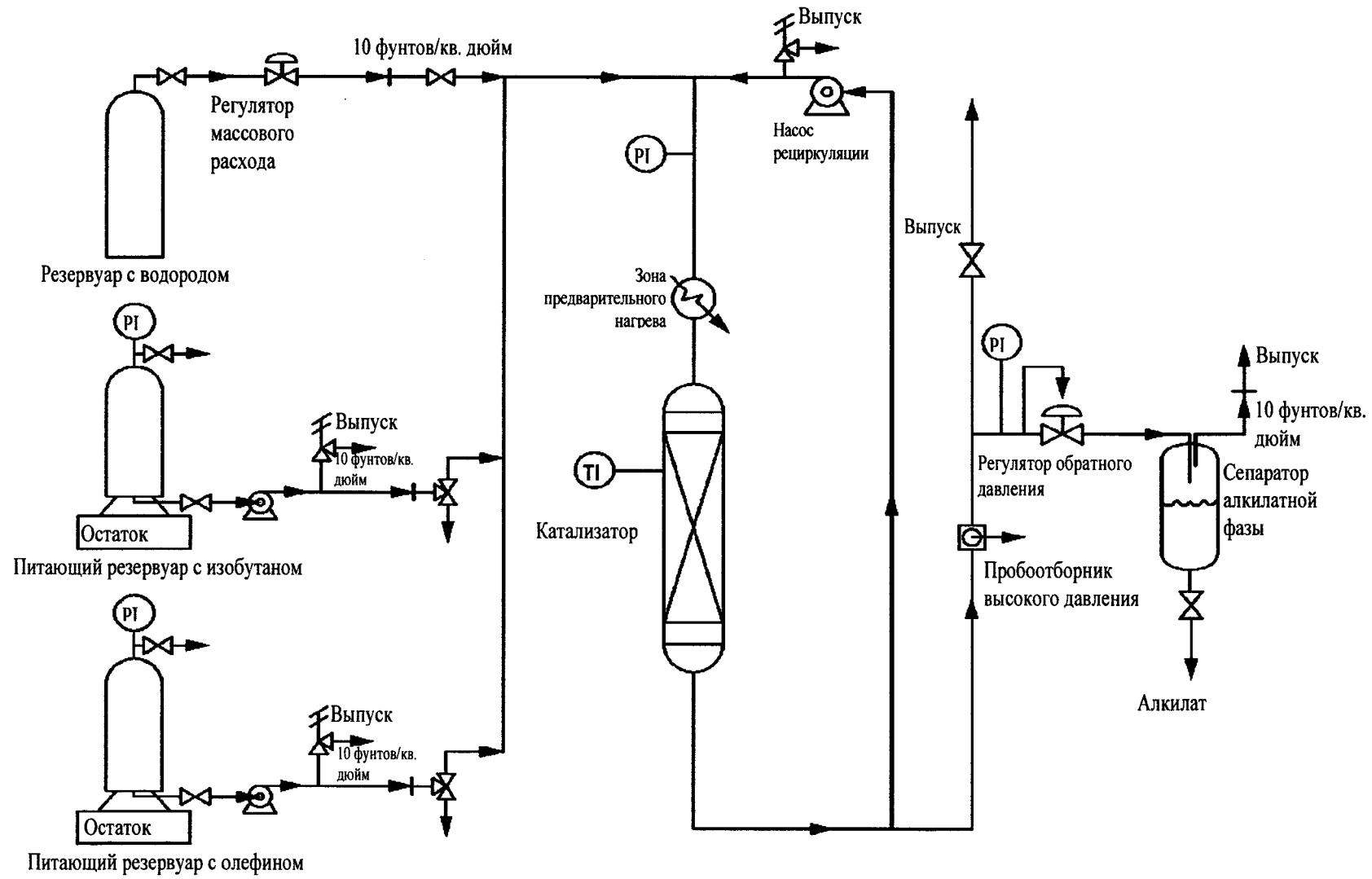
35. Способ по любому из пп. 21–34, в котором стадию обжига осуществляют в течение от 2 до 8 часов.

36. Способ по п. 21, в котором во время стадии обжига RE-MSA нагревают в присутствии воздуха, который имеет содержание влаги, которое не превышает 2,0 мас.% или не превышает 0,2 масс.%.

37. Способ по любому из пп. 21–36, в котором раствор солей переходного металла содержит водный раствор по меньшей мере 0,1 М или по меньшей мере 0,2 М, или по меньшей мере 0,3 М, или по меньшей мере 0,5 М, или по меньшей мере 1 М ионов металла.

38. Способ по п. 37, в котором стадия приведения в контакт раствора солей переходного металла, которая обеспечивает RE-MSA, в котором часть катионных центров щелочных металлов заменяют катионными центрами переходных металлов, содержит водный раствор нитратных, хлоридных, сульфатных, ацетатных, цитратных или оксолатных солей.

39. Способ по п. 21, в котором MSA представляет собой 13X.



ФИГ. 1