



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 330**

51 Int. Cl.:

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 23/40 (2006.01)

C10G 45/62 (2006.01)

C10G 29/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99947467 .9**

96 Fecha de presentación : **28.09.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1126913**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.08.2001**

54

Título: **Preparación de un catalizador activado usando un gas inerte en ausencia de hidrógeno.**

30

Prioridad: **09.10.1998 EP 98203399**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73

Titular/es: **ALBEMARLE NETHERLANDS B.V.**
Barchman Wuytierslaan 10
3818 LH Amersfoort, NL
TOTAL RAFFINAGE MARKETING

72

Inventor/es: **Schuurhuis, Gilbert**

74

Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 366 330 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación de un catalizador activado usando un gas inerte en ausencia de hidrógeno

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para la preparación de una composición de catalizador activado, en particular un catalizador de isomerización al usar un gas inerte en la ausencia de hidrógeno.

10 Antecedentes de la invención

15 La preparación de catalizadores activados de isomerización es conocida en la técnica. La patente US 5,654,254 describe un proceso en el cual un catalizador que comprende un metal de Grupo VIII, un cloruro de aluminio sustituido con hidrocarburos, y un portador de aluminio se activa al calentar primero el catalizador en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de alrededor de 630°-750°C y posteriormente al tratar el material resultante con un gas que contiene cloruro de hidrógeno a una temperatura de 630°- 750°C y enfriar la mezcla resultante en una atmósfera de gas inerte hasta temperatura ambiente.

20 El gas que contiene halógeno se aplica en la patente US 5.654.254, a una temperatura superior a 630°C. A tales altas temperaturas los gases que contienen halógeno tienen un efecto altamente corrosivo sobre el equipo de proceso. Es por lo tanto un objetivo de la presente invención reducir o evitar el efecto corrosivo del gas que contiene halógeno durante el proceso de activación.

25 Otra referencia que trata con la activación de un catalizador de isomerización opcionalmente en la presencia de un gas que contiene halógeno es la WO 9719752. En el proceso descrito en esta referencia, una composición de catalizador que comprende un metal noble del Grupo VIII y un compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos sobre un portador de aluminio que contiene hasta 20 % peso de otros componentes se activa al ponerse en contacto con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura arriba de 500°C, con la condición de que al menos cuando el compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos presente en la composición de catalizador no comprenda halógeno, la composición
30 de catalizador a ser activada se pone en contacto con un gas que contiene halógeno ya sea antes de o durante el tratamiento con el gas que contiene hidrógeno. Sin embargo, aunque es posible preparar catalizadores de isomerización activados con el proceso de esta referencia, existe todavía una necesidad de incrementar además la actividad de estos catalizadores con objeto de asegurar una conversión de hidrocarburos altamente efectiva. Por lo tanto es otro objeto de la presente invención preparar catalizadores con alta actividad en reacciones de conversión de hidrocarburos, tales como la isomerización de hidrocarburos.

35 Sorprendentemente, ha sido encontrado en la presente invención que los problemas anteriores pueden ser resueltos por un proceso para la preparación de una composición de catalizador activado como se define en la reivindicación 1.

40 Sorprendentemente, ha sido encontrado en la presente invención que cuando la etapa de activación (a) se lleva a cabo en la presencia del gas inerte y en la ausencia de un gas que contiene halógeno, la actividad del catalizador resultante es comparable con aquella obtenida según el proceso de la patente US 5.654.254, donde un tratamiento con halógeno adicional a alta temperatura se lleva a cabo posterior al tratamiento con el gas inerte. Así, es posible en el proceso de la presente invención evitar tal tratamiento con halógeno a alta temperatura, mientras se conserva la alta actividad del catalizador.

45 Se debe señalar que en el caso de la isomerización de alimentaciones de hidrocarburos, generalmente cantidades pequeñas de compuestos de halógeno están presentes en la alimentación de hidrocarburos. Estos procesos de isomerización se llevan a cabo generalmente a temperaturas debajo de 330°C. Consecuentemente, el efecto corrosivo del compuesto de halógeno en este caso es mucho menor que cuando el compuesto de halógeno se aplica a altas temperaturas de, por ejemplo, arriba de 630°C, como es el caso en el proceso de la patente US 5.654.254.

50 Finalmente, también se ha encontrado sorprendentemente que si un gas inerte se aplica en la ausencia de hidrógeno conforme a la presente invención en lugar de un gas que contiene hidrógeno como se describe en WO 9719752, pueden obtenerse las composiciones de catalizador con una actividad incluso superior que aquella descrita en WO 9719752. A propósito, se observa que al igual que WO 9719752, EP 0409679 se refiere a un proceso de activación en el cual preferiblemente hidrógeno está presente durante la etapa de activación y la cual se lleva a cabo a una temperatura de 300°-475°C.

60 Además, la patente GB 952,348 describe la activación de una composición de catalizador que comprende un metal noble del Grupo VIII, un compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos que no es halogenuro, y un portador de aluminio,

5 en donde la activación se lleva a cabo al poner en contacto la composición de catalizador con una mezcla de un gas que contiene halógeno y un gas inerte a una temperatura debajo de 260°C (500°F) y opcionalmente además al poner en contacto la composición del catalizador resultante con hidrógeno o nitrógeno, preferiblemente hidrógeno, a una temperatura de 204°-371 °C (400°-700°F), preferiblemente 232°-343°C (450°-650°F). Esta referencia no describe así la etapa de activación de alta temperatura de la presente invención.

10 Finalmente la patente US 5.707.921 describe un proceso de activación en donde primero un tratamiento a alta temperatura en gas inerte se lleva a cabo, posteriormente se aplica un gas que contiene halógeno en mezcla con hidrógeno, y finalmente, el catalizador resultante se enfría hasta temperatura ambiente en un gas inerte. Se observa que también la modalidad de proceso de la presente invención en la cual el hidrógeno está presente durante la etapa de enfriamiento (b) es claramente diferente de la enseñanza de la patente US 5.707.921. En la presente invención una mezcla de hidrógeno y gas que contiene halógeno se aplica solamente después de un tratamiento previo con una mezcla de gas que contiene halógeno y gas inerte, y no, como en la patente US 5.707.921, solo con gas inerte. Además, aunque la patente US 5.707.921 menciona que los catalizadores a ser activados pueden contener compuestos de aluminio sustituidos con hidrocarburos, los únicos catalizadores ejemplificados en esta referencia contienen tricloruro de aluminio.

Descripción detallada de la invención

20 La invención será descrita en mayor detalle a continuación.

Proceso de activación de catalizador

25 Como se ha descrito anteriormente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una composición de catalizador activado como se define en la reivindicación 1.

La presente invención comprende, por ejemplo, las siguientes modalidades de proceso:

30 (i) tratamiento con gas inerte a una temperatura arriba de 400°C en la ausencia de hidrógeno, y enfriamiento en gas inerte,

(ii) tratamiento con gas inerte a una temperatura arriba de 400°C en la ausencia de hidrógeno, y enfriamiento en una mezcla de gas inerte y hidrógeno.

35 El compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos contenido en el catalizador a ser activado es un dihalogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos, y esencialmente ningún gas que contiene halógeno está presente durante la etapa de activación (a) del proceso de la presente invención.

40 El tratamiento con el gas inerte en la etapa (a), se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura arriba de 500°C, más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500° a 1000°C, incluso más preferiblemente en el intervalo de 500° a 800°C, y lo más preferiblemente en el intervalo de 600° a 750°C. Generalmente, el tiempo isotérmico a temperatura máxima está en el intervalo de 1 segundo a 5 horas, preferiblemente 15 minutos a 5 horas, y lo más preferiblemente 30 minutos a 3 horas.

45 El gas inerte usado en la activación de la composición de catalizador preferiblemente es al menos 90 % volumen, más preferiblemente al menos 95 % volumen, y lo más preferiblemente al menos 98 % volumen de un gas seleccionado de nitrógeno, argón, helio, o mezclas de los mismos, con nitrógeno siendo preferido. El gas inerte preferiblemente mantiene menos que 10 ppm de agua y menos que 10 ppm de oxígeno o de componentes que contienen oxígeno y está sustancialmente libre de halógeno e hidrógeno.

50 Como se ha establecido anteriormente, el hidrógeno no debe estar presente durante la etapa de activación (a). Esto significa que generalmente menos que 10 ppm, preferiblemente menos que 5 ppm, y lo más preferiblemente 0 ppm de hidrógeno está presente durante la etapa de activación.

55 Por cuestión de un buen orden se señala que "nitrógeno" aparece para el gas nitrógeno con la fórmula química N₂. Además, se menciona que "hidrógeno" en los términos de la presente invención significa el gas hidrógeno con la fórmula química H₂.

60 Preferiblemente, los gases aplicados durante la etapa (a) no contienen esencialmente ningún gas que contiene halógeno. Lo más preferiblemente, la etapa (a) se lleva a cabo en la ausencia completa de cualquier gas que contiene halógeno.

Como se describe anteriormente, la etapa de enfriamiento (b) se lleva a cabo, por ejemplo, en la presencia de un gas inerte y opcionalmente hidrógeno.

5 Los gases aplicados durante la etapa (b) no contienen esencialmente ningún gas que contiene halógeno. Lo más preferiblemente, la etapa (b) se lleva a cabo en la ausencia completa de cualquier gas que contiene halógeno. Si así se desea, el hidrógeno se puede presentar durante la etapa de enfriamiento (b), preferiblemente en mezcla con un gas inerte.

10 Generalmente, la cantidad de hidrógeno se escoge para ser menor que 5 % volumen, con base en el volumen total de todos los gases presentes durante la etapa de enfriamiento.

Típicamente, la temperatura se reduce gradualmente hasta la temperatura ambiente durante la etapa de enfriamiento (b). Generalmente, la velocidad de enfriamiento durante la etapa de enfriamiento tiene poco efecto en la actividad final del catalizador. El enfriamiento puede, por ejemplo, llevarse a cabo al apagar simplemente la fuente de calor la cual fue necesaria durante la etapa de activación.

15 En otra modalidad de la invención, la etapa de enfriamiento (b) puede comprender, por ejemplo, una o más isotermas. Así la composición de catalizador activado se puede enfriar gradualmente desde la temperatura de activación hasta una temperatura de, por ejemplo, debajo de 400°C, mantener isotérmicamente a esta temperatura durante un tiempo determinado, y finalmente reducirse gradualmente hasta temperatura ambiente. Tal tratamiento se aplica típicamente cuando el hidrógeno está presente durante la etapa de enfriamiento. Por ejemplo, después de la activación en gas inerte, la composición de catalizador se puede enfriar hasta una temperatura debajo de 400°C en gas inerte. A esta temperatura el hidrógeno se puede agregar, y la composición de catalizador se puede mantener a esta temperatura durante un tiempo de, por ejemplo, 1 minuto a 5 horas. Posteriormente, la composición de catalizador se puede enfriar hasta temperatura ambiente en la misma mezcla de hidrógeno y gas inerte.

25 Por cuestión de un buen orden, se señala que la "temperatura ambiente" en el sentido de la presente invención típicamente significa una temperatura en el intervalo de 20°-30°C tal como 25°C.

30 Se observa que el proceso de la presente invención preferiblemente consiste esencialmente de las etapas (a) y (b) antes descritas. Esto significa en particular que cualesquiera etapas de proceso que no lleven a un incremento en la actividad del catalizador resultante o lo reduzcan incluso, se eviten preferiblemente. Se prefiere además que tanto la etapa (a) y etapa (b) se lleven a cabo en ausencia de cualquier gas que contiene halógeno y de hidrógeno.

35 Preferiblemente, la composición de gases en el proceso de la presente invención se cambia no más de dos veces. Más preferiblemente, se cambia no más de una vez y lo más preferiblemente, las etapas (a) y (b) de la presente invención se llevan a cabo en una y la misma composición de gases.

40 Se puede realizar un proceso en donde la composición de gases no se cambia, por ejemplo, al llevar a cabo las etapas (a) y (b) ambas en el mismo gas inerte en la ausencia de hidrógeno y en la ausencia de un gas que contiene halógeno.

Típicamente, un proceso en donde la composición de gases se cambia una vez, se puede llevar a cabo al efectuar la etapa (a) en un gas inerte sin tratamiento previo con halógeno y enfriamiento en una mezcla de un gas inerte e hidrógeno.

45 El gas inerte se puede cambiar durante el proceso. Por ejemplo, la etapa de activación (a) puede llevarse a cabo en nitrógeno y la etapa de enfriamiento (b) puede llevarse a cabo en argón. Por cuestión de un buen orden, se señala que el cambio de un gas inerte a otro es también un cambio en la composición de gases en el sentido de la presente invención. A propósito, generalmente es menos preferido un cambio en gas inerte.

50 En los procesos, un halogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos está comprendido en la composición de catalizador a ser activado, y el halogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos preferiblemente es un cloruro de aluminio sustituido con hidrocarburos. El halogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos es un dihalogenuro sustituido con hidrocarburos, en donde el hidrocarburo es un compuesto que satisface la fórmula seleccionada de los grupos alquilo y grupos arilo que tiene 1-12 átomos de carbono, y el halogenuro se puede seleccionar de flúor, cloro, bromo, y yodo, y es preferiblemente cloro. Los grupos de hidrocarburos pueden ser, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, butilo, fenilo, ciclohexilo. Los halogenuros de aluminio sustituidos con hidrocarburos adecuados incluyen dicloruro de metil aluminio, dicloruro de etil aluminio, y dicloruro de isobutil aluminio. Se debe señalar que el halogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos también puede ser una mezcla de diversos halogenuros de aluminio sustituidos con hidrocarburos.

60 En cualquier caso, se debe tener cuidado de que se agregue una cantidad suficiente de halogenuro a la composición de catalizador. El catalizador final contendrá generalmente 0.2-15 % peso de halógeno, preferiblemente cloro, con base en

el peso total del catalizador final. Preferiblemente, el catalizador final de la invención tiene un contenido de halógeno de al menos 2.5 % peso, más preferiblemente de al menos 3.0 % peso, e incluso más preferiblemente de al menos 3.5 % peso, con base en el peso total del catalizador. El contenido de halógeno requerido del catalizador final se puede obtener por una selección adecuada de la cantidad de halogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos.

5

En lo siguiente, la composición de catalizador a ser activada se describirá en detalle:

El metal noble del Grupo VIII presente en la composición de catalizador se puede seleccionar del grupo de rutenio, renio, paladio, osmio, iridio, y platino, con preferencia que se da al platino, paladio, y mezclas de los mismos. El catalizador final preferiblemente contiene 0.01-2 % peso del metal noble del Grupo VIII, calculado como metal, más particularmente 0.05 a 1 % peso. Otros componentes de metal también pueden estar presentes en la composición de catalizador si así se desea. Ejemplos de otros componentes de metal los cuales pueden tener influencia en la actividad, selectividad o estabilidad del catalizador son estaño, plomo, germanio, bismuto, cobalto, níquel, indio, galio, zinc, uranio, talio, zirconio, y mezclas de los mismos.

15

El portador de aluminio que contiene hasta 20 % peso de otros componentes preferiblemente toma la forma de partículas, las cuales se obtienen por medio de, por ejemplo, extrusión, peletizado, o por algún otro método conocido. Las formas de las partículas pueden variar. Como formas adecuadas se pueden mencionar esferas, cilindros, anillos polilóbulos simétricos o asimétricos, tales como trilóbulos o tetralóbulos. Generalmente, las partículas tendrán un diámetro en el intervalo de 1 a 10 mm, y una longitud que también está en el intervalo de 1 a 10 mm. La alúmina puede contener hasta 20 % peso de otros constituyentes tales como sílica, magnesia, titania, o zirconia. Se prefiere que más del 90 % peso del portador, más preferiblemente arriba del 95 % peso, y lo más preferiblemente sustancialmente todos el portador consiste de alúmina. Aquí, el término "sustancialmente todo" significa que el portador de catalizador consiste esencialmente de alúmina, con los únicos componentes adicionales del portador que son impurezas de las cuales es inevitable su presencia. Las alúminas adecuadas incluyen las alúminas activas tales como gamma-alúmina, eta-alúmina, theta-alúmina, y mezclas de las mismas. La gamma- alúmina se prefiere particularmente.

El portador de aluminio que contiene hasta 20 % peso de otros componentes preferiblemente tiene un área superficial B. E. T. de 100-500 m²/g, un volumen total de poro de 0.1-1 ml/g (determinado por porosimetría de mercurio con un ángulo de contacto de 140°), y un diámetro promedio de poro de 2-20 nm.

30

En lo siguiente, la preparación de la composición de catalizador a ser activada se describirá en detalle:

La composición de catalizador a ser activada se prepara generalmente por un proceso en el cual se llevan a cabo las siguientes etapas sucesivas:

35

(i) la preparación de una composición que comprende el metal noble del Grupo VIII y el portador de aluminio que contiene hasta 20 % peso de otros componentes,

40

(ii) la reducción opcional del metal noble metal, y

(iii) la puesta en contacto del producto de la etapa (i) o (ii) con el compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos.

La composición de los componentes de metal con el portador puede llevarse a cabo en cualquier forma conocida en la técnica. Por ejemplo, se puede iniciar al preparar partículas portadoras al formar un precursor portador, por ejemplo por extrusión, y calcinar las partículas formadas resultantes. Las partículas portadoras luego pueden ser impregnadas con una solución de impregnación que comprende una sal soluble o complejo del metal o metales a proporcionarse. Por ejemplo, se puede impregnar el portador con una solución de impregnación que contiene ácido cloroplatínico, dicloruro de aluminio, hidrato de tetracloruro de aluminio, etc. Es bien conocido en la técnica agregar componentes adicionales a la solución de impregnación para estabilizar la solución, o para influenciar la distribución de metal sobre el portador de catalizador. Por ejemplo, si se desea una distribución homogénea del platino, una solución de impregnación fuertemente ácida, tal como una solución de impregnación que contiene ácido cloroplatínico, HCl, y HNO₃, se usa comúnmente. Las partículas impregnadas pueden calcinarse opcionalmente.

50

Por otro lado, también es posible mezclar compuestos del metal o metales a ser incorporados dentro de la composición de catalizador con el precursor portador, y luego formar la mezcla, por ejemplo por extrusión, después de los cual los productos extruidos se calcinan.

55

Si así se desea, el componente del metal del Grupo VIII presente en el portador se puede reducir, por ejemplo, al pasar el hidrógeno encima de la composición a una temperatura en el intervalo de 100° hasta 600°C.

60

El compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos, es decir, el halogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos puede ser incorporado dentro de la composición de catalizador en una cantidad de 0.05 a 0.20 moles de compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos por mol de portador. El compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos se incorpora dentro de la composición de catalizador en una forma conocida en la técnica. Por ejemplo, es posible incorporar el compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos dentro de la composición de catalizador al ponerlo en contacto con una composición que comprende un metal noble del Grupo VIII, opcionalmente en la forma reducida, sobre un portador de aluminio que contiene hasta 20 % peso de otros componentes. Aunque menos preferido, también es posible incorporar primero el compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos dentro de la composición de catalizador, y solamente luego incorporar el metal noble del Grupo VIII.

La incorporación del compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos dentro de la composición de catalizador puede tomar la forma del compuesto que se disuelve en un solvente e impregnar el portador, lo cual opcionalmente comprende el metal noble del componente del Grupo VIII, con esta solución, seguido por la remoción del solvente. Preferiblemente, el punto de ebullición del solvente no será demasiado alto, ya que es más difícil remover los solventes de alta ebullición de la composición. Los solventes adecuados incluyen pentano, hexano, heptano, etc. Se debe observar en este contexto que la remoción del solvente de la solución previo a la etapa de activación no siempre se requiere. Una posible alternativa es evaporar el solvente durante la etapa de activación. Por supuesto, la factibilidad de esta opción depende de la naturaleza del solvente y las otras condiciones de proceso.

Ningún tratamiento con halógeno se lleva a cabo en absoluto durante la preparación del catalizador. "Tratamiento con halógeno" en el sentido de la presente invención significa poner en contacto el catalizador (precursor) con un gas que contiene halógeno.

Proceso de conversión

La composición de catalizador activado que se obtiene por el proceso de la presente invención antes descrito puede ser usado para la conversión de alimentaciones de hidrocarburos.

Preferiblemente, la composición de catalizador activado se pone en contacto con la alimentación de hidrocarburo directamente después de la activación de la composición de catalizador de acuerdo con las etapas (a) y (b) como se describe anteriormente. "Directamente" en este contexto significa que no hay una etapa adicional de proceso posterior a la etapa (b) y previo a poner en contacto la alimentación de hidrocarburo con la composición de catalizador activado. En cualquier caso, un tratamiento con halógeno tal como se describe en la patente US 5,654,254 no se debe llevar a cabo posterior a las etapas (a) y (b).

El proceso de conversión de la invención preferiblemente comprende isomerización, alquilación, o hidrodeciclización de la alimentación de hidrocarburo y más preferiblemente comprende isomerización o alquilación de la alimentación de hidrocarburo y lo más preferiblemente comprende isomerización de la alimentación de hidrocarburo. Si el proceso de conversión comprende la isomerización de una alimentación de hidrocarburo, preferiblemente, se aplica una alimentación que contiene n-parafinas. Más particularmente, la alimentación preferiblemente comprende hidrocarburos aromáticos y alifáticos e incluso más preferiblemente comprende hidrocarburos aromáticos y alifáticos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. La alimentación también puede comprender mezclas de diferentes n-parafinas o mezclas de n-parafinas e hidrocarburos aromáticos. El proceso de isomerización de la invención preferiblemente comprende isomerizaciones de C₄, C₅/C₆, y C₇. Preferiblemente, la carga de alimentación a isomerizarse contiene al menos 50 % peso de parafinas a isomerizarse. La carga de alimentación puede contener olefinas, pero preferiblemente menos que 10%, debido a que la presencia de olefinas conduce a un consumo creciente de hidrógeno. Como se conoce en la técnica, la alimentación debe estar relativamente libre de componentes de azufre y agua, debido a que estos materiales actúan como venenos del catalizador. La alimentación generalmente contiene hasta 1 ppm de azufre y hasta 0.5 ppm de agua.

El proceso de isomerización puede tomar la forma de la alimentación a isomerizarse que hace contacto con la composición de catalizador activado en un lecho fijo a una temperatura en el intervalo de 80° a 330°C, preferiblemente de 100° a 200°C, en la presencia de hidrógeno. La presión en el reactor de isomerización generalmente está en el intervalo de 1 hasta 60 bar, preferiblemente de 2 hasta 40 bar, con el LHSV en el intervalo desde 0.5 a 40 h⁻¹, preferiblemente desde 1 a 20 h⁻¹, y la relación molar entre el hidrógeno y la alimentación que está en el intervalo de 0.005 a 10, preferiblemente en el intervalo de 0.01 a 5. Como lo sabrán aquellos expertos en la técnica, si así se desea, una cantidad mínima de un compuesto que contiene halógeno se puede incorporar dentro de la alimentación con objeto de prolongar la vida del catalizador. Así, desde 0.001 a 1 % en peso, calculado como halógeno, de un halogenuro de hidrógeno, un gas de halógeno, o un hidrocarburo halogenado, tal como tetracloruro de carbono, cloroformo, cloroetano, cloroisopropano, etc., se puede agregar a la alimentación.

Además, el proceso de conversión de la invención comprende la alquilación de hidrocarburos alifáticos o aromáticos que se pueden alquilar al poner en contacto el compuesto a ser alquilado con un agente de alquilación a una temperatura y presión adecuadas en la presencia de la composición de catalizador activado. Las reacciones de alquilación se conocen por aquellos expertos en la técnica y no requieren de mayor discusión en la presente.

5

La invención se ilustrará además por los siguientes Ejemplos:

Ejemplo 1

10 (i) Preparación del catalizador a ser activado

Un portador de aluminio calcinado impregnado con platino se preparó como se describe en el Ejemplo 1 de WO 9719752. El precursor calcinado de catalizador resultante tuvo un contenido de platino de 0.28 % peso y un contenido de cloro de 1.0 % peso.

15

1330 g del precursor calcinado de catalizador se cargaron a una unidad de lecho fijo. 1.3 g de dicloruro de etil aluminio (como una solución al 20 % en peso en heptano) por gramo de precursor se agregaron en 30 minutos. Posteriormente, la mezcla resultante se calentó dentro de 15 minutos hasta 90°-95°C y la temperatura se mantuvo a 90°- 95°C durante 15 minutos. Durante este procedimiento, el nitrógeno se pasó encima de la mezcla. En seguida, el líquido fue drenado y el sólido resultante se secó con nitrógeno caliente que tiene una temperatura de 140°C por aproximadamente 115 minutos.

20

(ii) procedimiento de activación

25 330 g del catalizador que resultan de la etapa (i) se calentaron en un flujo de nitrógeno de 2000 ml/min hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 8°C/min. Cuando se alcanzó esta temperatura, el catalizador se mantuvo a esta temperatura bajo flujo de nitrógeno (2000 ml/min) durante 1 hora. Posteriormente, el catalizador fue enfriado hasta temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno (2000 ml/min).

30

(iii) prueba catalítica

10 g del catalizador obtenido en la etapa (ii) se cargaron a un reactor de prueba excluyendo aire y humedad. La temperatura se elevó hasta aproximadamente 145°C bajo un flujo de hidrógeno de 35 nL/hora a 30 bar. Mientras se mantiene la presión a 30 bar, después de aproximadamente una hora, el aceite se pasó encima del catalizador. La relación molar de hidrógeno/aceite fue de 3. La alimentación de aceite estaba compuesta de aproximadamente 42 % peso n-pentano, aproximadamente 48 % peso n-hexano, aproximadamente 10 % peso ciclohexano, y 300 ppm de Cl en la forma de CCl_4 .

35

El espacio velocidad inicial ("WHSV") fue de 4 g de alimentación (aceite/ H_2) por gramo de catalizador por hora ("4 g/g/h"). Esta velocidad se mantuvo por alrededor de 9 horas. Después de esto, el espacio velocidad se incrementó hasta 6 g/g/h y se mantuvo en este valor por 4 horas y posteriormente se incrementó además hasta 8 g/g/h y se mantuvo en este valor por 4 horas.

40

La actividad relativa del catalizador activado se determinó que fue 146%. El catalizador activado tuvo un contenido de cloro (calculado como Cl) de 5.1 % peso.

45

Ejemplo Comparativo A

Un catalizador fue preparado como se describe en la etapa (i) de Ejemplo 1. Este catalizador fue activado como se describe en US 5.654.254:

50

330 g del catalizador se calentaron en un flujo de nitrógeno de 2000 ml/min hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 8°C/min. Cuando se alcanzó esta temperatura, la composición de gases se cambió a flujo constante de gas hasta una mezcla de 25 % volumen de HCl y 75 % volumen de nitrógeno, y el catalizador se mantuvo bajo esta atmósfera a un flujo de gas de 2000 ml/min durante 1 hora. Posteriormente, el catalizador fue enfriado hasta temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno (2000 ml/g). La única diferencia entre la etapa (ii) del Ejemplo 1 de acuerdo con la invención y el Ejemplo Comparativo A de acuerdo con US 5,654,254 así, es que en el Ejemplo Comparativo el tratamiento isotérmico a 650°C se llevó a cabo en una mezcla de HCl y nitrógeno en lugar de en nitrógeno como en el Ejemplo 1.

55

60

El catalizador resultante fue probado de acuerdo con la etapa (iii) del Ejemplo 1 y la actividad relativa fue determinada para ser 153%. El catalizador activado tuvo un contenido de cloro (calculado como Cl) de 4.9 % peso.

5 Así, las actividades relativas del catalizador obtenido en el Ejemplo 1 de acuerdo con la invención y aquellas del Ejemplo Comparativo A obtenido de acuerdo con US 5.654.254 son aproximadamente iguales, aunque en el Ejemplo 1 el tratamiento con halógeno a alta temperatura fue proporcionado.

Ejemplo Comparativo B

10 Un catalizador fue preparado como se describe en la etapa (i) del Ejemplo 1. Este catalizador fue activado como se describe en WO 9719752:

15 330 g del catalizador se calentaron en una mezcla de 95 % volumen nitrógeno y 5 % volumen hidrógeno a un flujo de gas de 2000 ml/min hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 8°C/min. Cuando se alcanzó esta temperatura, el catalizador se mantuvo en ella bajo la misma atmósfera (flujo de gas: 2000 ml/min) durante 1 hora. Posteriormente, el catalizador fue enfriado hasta temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno (2000 ml/min).

20 La única diferencia entre el Ejemplo Comparativo B de acuerdo con WO 9719752 y el Ejemplo 1 de la presente invención así es que hidrógeno está presente durante la etapa de activación.

El catalizador resultante fue probado de acuerdo con la etapa (iii) del Ejemplo 1 y tuvo una actividad relativa de solamente 91 %, la cual es significativamente menor que la actividad del catalizador obtenido en el Ejemplo 1. El catalizador activado tuvo un contenido de cloro (calculado como Cl) de 4.9 % peso.

Ejemplo 2 (ilustrativo, no de la invención)

30 Un catalizador fue preparado como se describe en la etapa (i) de Ejemplo 1 excepto que el monocloruro de dietil aluminio fue usado en lugar del dicloruro de etil aluminio del Ejemplo 1. 330 g del catalizador resultante se calentaron en una mezcla de 25 % volumen de HCl y 75 % volumen de nitrógeno a un flujo de gas de 2000 ml/min hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Cuando se alcanzó esta temperatura, el catalizador se mantuvo en ella bajo la misma atmósfera (2000 ml/min) durante 1 hora. Posteriormente, el catalizador fue enfriado hasta temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno (2000 ml/min).

35 El catalizador activado fue probado de acuerdo con la etapa (iii) del Ejemplo 1 y la actividad relativa del catalizador activado se determinó que era 131%. El catalizador activado tuvo un contenido de cloro (calculado como Cl) de 4.9 % peso.

Ejemplo 3 (ilustrativo, no de la invención)

40 Un catalizador fue preparado como se describe en el Ejemplo 2. 330 g del catalizador resultante se calentaron en una mezcla de 25 % volumen de HCl y 75 % volumen de nitrógeno a un flujo de gas de 2000 ml/min hasta 200°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Cuando se alcanzó esta temperatura, el calentamiento del catalizador continuó con 3°C/min hasta 650°C en 2000 ml/min flujo de nitrógeno. Al haber alcanzado esta temperatura, el catalizador se mantuvo en ella bajo nitrógeno (2000 ml/min) por una hora. Posteriormente, el catalizador fue enfriado hasta temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno (2000 ml/min).

45 El catalizador activado fue probado de acuerdo con la etapa (iii) del Ejemplo 1 y la actividad relativa del catalizador resultante fue determinada que era 118%. El catalizador activado tuvo un contenido de cloro (calculado como Cl) de 4.9 % peso.

Ejemplo Comparativo C

50 Un catalizador fue preparado como se describe en el Ejemplo 2. Posteriormente el catalizador resultante fue activado de acuerdo con US 5.654.254:

55 330 g de el catalizador resultante se calentaron en un flujo de nitrógeno de 2000 ml/min hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Cuando se alcanzó esta temperatura, la composición de gases se cambió a flujo constante de gas a una mezcla de 25 % volumen de HCl y 75 % volumen de nitrógeno, y el catalizador se mantuvo bajo esta atmósfera a un flujo de gas de 2000 ml/min durante 1 hora. Posteriormente, el catalizador fue enfriado hasta temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno (2000 ml/g).

5 El catalizador resultante fue probado de acuerdo con la etapa (iii) del Ejemplo 1 y tuvo una actividad relativa de 94%, la cual es significativamente menor que la actividad relativa obtenida en ambos el Ejemplo 2, donde la etapa de activación entera se lleva a cabo en una atmósfera de HCl/N₂, y el Ejemplo 3, donde un tratamiento con halógeno se lleva a cabo a bajas temperaturas solamente previo al tratamiento con nitrógeno.

El contenido de cloro (calculado como Cl) del catalizador activado fue 4.8 % peso.

10 **Determinación de la actividad de isomerización**

Primero, los números totales de isomerización ("TIN") del catalizador a ser probados fueron determinados para dos diferentes espacios velocidad (6 g/g/h y 8 g/g/h):

15 Las concentraciones de 2,2 dimetilbutano ("2,2 dimetilbutano"), todos los hidrocarburos C₆ ("C₆ total"), isopentano ("iC₅"), y todos los hidrocarburos C₅ ("C₅ total ") se midieron en el aceite producto después de que el espacio velocidad WHSV había sido mantenido a 6 g/g/h por 80 minutos (ver etapa (iii) del Ejemplo 1). A partir de estas concentraciones, el número total de isomerización TIN a un espacio velocidad WHSV = 6 g/g/h fue determinado para el catalizador a ser probado ("TIN^{cat prueba}_{6g/g/h}") de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{TIN}^{\text{cat prueba}}_{6\text{g/g/h}} = \{[2,2,\text{dimetilbutano}]/\text{C}_6 \text{ total}\} + \{(i\text{C}_5/\text{C}_5 \text{ total})\}$$

20 Posteriormente, se midieron las mismas concentraciones en el aceite de producto obtenido después de que el espacio velocidad WHSV se había mantenido a 8 g/g/h por 80 minutos (ver etapa (iii) del Ejemplo 1). A partir de estos valores el TIN a un WHSV de 8 g/g/h fue determinado en un procedimiento análogo a aquel arriba descrito para un WHSV de 6 g/g/h ("TIN^{cat prueba}_{8g/g/h}").

25 Segundo, los números TIN fueron determinados para un catalizador de referencia como se describe anteriormente. Los valores correspondientes fueron 67.9 (TIN^{cat ref.}_{6g/g/h} y TIN^{cat ref.}_{8g/g/h}). Los valores correspondientes fueron 67.9 (TIN^{cat ref.}_{6g/g/h}) y 56 (TIN^{cat ref.}_{8g/g/h}).

30 A partir de estos cuatro valores TIN, se determinó el TIN promedio ("TIN_{promedio}").

Suponiendo que hay una relación lineal entre los números TIN de cada catalizador y el espacio velocidad, los espacios velocidades a TIN_{promedio} se determinaron para el catalizador a ser probado y el catalizador de referencia.

35 La actividad relativa en porcentaje luego es calculada como la relación del espacio velocidad del catalizador así obtenido para ser probado multiplicado por 100 y aquel del catalizador de referencia.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de una composición de catalizador activado en el que el proceso comprende las etapas secuenciales de:
- (a) poner en contacto una composición de catalizador que comprende un metal noble del Grupo VIII y un compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos sobre un portador de aluminio que contiene hasta 20 % peso de otros componentes con un gas inerte en la ausencia de hidrógeno a una temperatura arriba de 400°C,
- (b) enfriar a temperatura ambiente en un gas inerte que contiene opcionalmente hidrógeno,
- 10 en el que el compuesto de aluminio sustituido con hidrocarburos es un dihalogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos, y en el que el proceso completo se lleva a cabo en la ausencia de un gas que contiene halógeno.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la composición de catalizador a ser activada se pone en contacto con el gas inerte a una temperatura arriba de 500°C.
- 15 3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el gas inerte comprende al menos 90 % en volumen de un gas seleccionado de nitrógeno, argón, helio, o mezclas de los mismos.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición de catalizador contiene platino como metal noble del Grupo VIII.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el halogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos es un cloruro de aluminio sustituido con hidrocarburos.
- 20 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el halogenuro de aluminio sustituido con hidrocarburos es un dihalogenuro sustituido por hidrocarburos en el que el hidrocarburo se selecciona de grupos alquilo y grupos arilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.