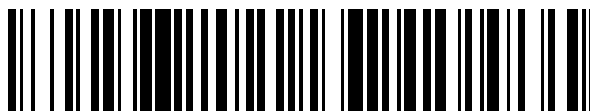


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 713**

51 Int. Cl.:

C07C 2/58 (2006.01)
B01J 38/58 (2006.01)
B01J 29/12 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 29/90 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 38/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2008 PCT/EP2008/050977**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2008 WO08090234**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2008 E 08708295 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2106394**

54 Título: **Proceso de alquilación que usa un catalizador que comprende zeolitas que contienen tierras raras y un metal de hidrogenación**

30 Prioridad:

26.01.2007 US 898039 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.09.2017

73 Titular/es:

**ALBEMARLE NETHERLANDS BV (100.0%)
 NIEUWENDAMMERKADE 1-3
 1030 BE AMSTERDAM, NL**

72 Inventor/es:

**VAN BROEKHOVEN, EMANUEL HERMANUS;
 HARTE, MARK HENDRIKUS;
 KLAVER, GIJSBERTUS y
 NIEMAN, JAN**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 632 713 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

Proceso de alquilación que usa un catalizador que comprende zeolitas que contienen tierras raras y un metal de hidrogenación

5 El término «alquilación» se refiere a la reacción de un compuesto alquilable, tal como un hidrocarburo aromático o saturado, con un agente de alquilación, tal como una olefina. La reacción es de interés porque hace posible la obtención de, a través de la alquilación de isobutano con una olefina que contiene de 2 a 6 de átomos de carbono, un alquilato que tiene un índice de octano alto y que hierve en el intervalo de gasolina. A diferencia de la gasolina obtenida por craqueo de fracciones de petróleo más pesadas, tales como gasóleo de vacío y residuos atmosféricos, la gasolina obtenida por alquilación está esencialmente libre de contaminantes tales como azufre y nitrógeno, y de este modo tiene características de combustión limpia. Sus altas propiedades antidetonantes, representadas por el alto índice de octano, disminuyen la necesidad de añadir compuestos antidetonantes nocivos para el medio ambiente tales como compuestos aromáticos o plomo. Además, a diferencia de la gasolina obtenida por reformado de nafta o por craqueo de las fracciones de petróleo más pesadas, el alquilado contiene pocos o ningún compuesto aromático u olefinas, que ofrece ventajas para el medio ambiente adicionales.

20 La reacción de alquilación está catalizada por ácido. El equipo de proceso de alquilación convencional hace uso de catalizadores de ácido líquido tal como ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico. El uso de tales catalizadores de ácido líquido supone un amplio intervalo de problemas. Por ejemplo, el ácido sulfúrico e fluorhídrico son ambos altamente corrosivos, de manera que el equipo usado tiene que cumplir con los estrictos requisitos de servicio. Puesto que la presencia de materiales altamente corrosivos en el combustible resultante es objetable, el ácido restante debe retirarse del alquilado. Además, debido a las separaciones de fase líquida que deben realizarse, el proceso es complicado y caro. Además, siempre existe el riesgo de que sustancias tóxicas tales como el fluoruro de hidrógeno sean emitidas al medio ambiente.

30 El documento US 3.851.004 divulga que la actividad de catalizadores zeolíticos de alquilación de hidrocarburos es sostenible durante períodos muy largos a niveles comercialmente factibles empleando un agente de hidrogenación de metal del grupo VIII como un constituyente de la composición de catalizador e hidrogenando periódicamente la composición de catalizador con una solución de hidrógeno en un disolvente de hidrocarburo. El documento no divulga la presencia de metales de tierras raras en el catalizador.

35 El documento WO 98/23560 A1 describe un proceso para la alquilación de hidrocarburos en el que se hace reaccionar un compuesto orgánico alquilable con un agente de alquilación para formar un alquilado en presencia de un catalizador que comprende una función de hidrogenación y un constituyente de ácido sólido, sometándose el catalizador de manera intermitente a una etapa de regeneración poniéndose en contacto con la alimentación que contiene un hidrocarburo saturado e hidrógeno, llevándose a cabo dicha regeneración al 90 % o menos del ciclo activo del catalizador, definiéndose el ciclo activo del catalizador como el tiempo desde el inicio de la alimentación del agente de alquilación hasta el momento en que el 20 % del agente de alquilación deja la sección del reactor que contiene catalizador sin convertirse, sin contar la isomerización dentro de la molécula. El catalizador empleado en el proceso no contiene tierras raras.

45 La presente invención proporciona un proceso de alquilación mejorado que utiliza un catalizador de ácido sólido que comprende una zeolita que contiene tierras raras y un metal de hidrogenación, tal como se define en la reivindicación 1.

50 El contenido de agua del catalizador varía del 1,5 % en peso al 6 % en peso, en una realización varía del 1,8 % en peso al 4 % en peso, y en otra realización varía del 2 % en peso al 3 % en peso. El contenido de agua del catalizador se define como su contenido de agua durante el uso en el proceso de alquilación y se mide mediante la determinación de la pérdida de peso al calentar el catalizador durante dos horas a 600 °C (pérdida por calcinación o LOI 600).

55 El catalizador comprende además un metal de hidrogenación seleccionado entre platino, paladio, y mezclas de los mismos. La cantidad de metal de hidrogenación dependerá de su naturaleza. El catalizador generalmente contendrá en el intervalo del 0,01 al 2 % en peso del metal. En una realización, varía del 0,1 al 1 % en peso, calculado como metal y basado en el peso total del catalizador.

60 El catalizador comprende además un ácido sólido. Según la invención, los ácidos sólidos son zeolitas Y, incluyendo zeolitas H-Y y zeolitas USY. También pueden emplearse las mezclas de ácidos sólidos. Según la invención, el ácido sólido es zeolita Y con un tamaño celular unitario de 24,56-24,72 ángstrom.

65 El componente de ácido sólido del catalizador comprende tierras raras, es decir, un elemento elegido entre la serie lantánidos. En una realización, las tierras raras varían del 0,5 % en peso al 32 % en peso. En otra, las tierras raras varían del 2 % en peso al 9 % en peso. En otra más, las tierras raras varían del 4 % en peso al 6 % en peso. Todas las referencias en el presente documento a tierras raras en % en peso se calculan como óxidos de tierras raras sobre una base seca (600 °C, 1 hora).

El/los elemento/s de tierras raras pueden intercambiarse en el componente de ácido sólido por medios convencionales. En una realización, el componente de ácido sólido es una zeolita Y intercambiada con lantano.

5 Durante el proceso de intercambio del sodio de componente de ácido sólido, el sodio (Na⁺) se retira del catalizador. El componente de ácido sólido contiene menos del 1,5 % en peso de Na₂O. En otra, menos del 1,0 % en peso de Na₂O. En otra más, menos del 0,6 % en peso de Na₂O, todo calculado sobre una base seca (600 °C, 1 hora).

10 El catalizador puede comprender adicionalmente un material de matriz. Los ejemplos de materiales de matriz adecuados son alúmina, sílice, titania, zirconia, arcillas, y mezclas de los mismos. Los materiales de matriz que comprenden alúmina son generalmente preferidos. En una realización, el catalizador comprende del 2 % en peso al 98 % en peso del ácido sólido y del 98 % en peso al 2 % en peso del material de matriz, basado en el peso total del ácido sólido y el material de matriz presente en el catalizador. En otra realización, el catalizador comprende del 10 % en peso al 90 % en peso del ácido sólido y del 90 % en peso al 10 % en peso del material de matriz, basado en el peso total del ácido sólido y el material de matriz contenido en el catalizador. En otra realización, el catalizador comprende del 10 % en peso al 80 % en peso de material de matriz y el resto ácido sólido. En otra realización más, el catalizador comprende del 10 % en peso al 40 % en peso de material de matriz y el resto ácido sólido, basado en el peso total del ácido sólido y el material de matriz contenido en el catalizador.

20 El catalizador preferentemente no contiene ningún componente de halógeno.

25 En una realización, el catalizador comprende partículas de catalizador donde la relación entre (i) el volumen en los poros de catalizador con un diámetro de 40 a 8.000 nm (en el presente documento denominados «macroporos») y (ii) la longitud específica de las partículas de catalizador está en el intervalo de 0,01 a 0,90 ml/(g*mm), y donde el catalizador tiene un volumen de poros total de al menos 0,20 ml/g.

30 La longitud específica de una partícula de catalizador se define como la relación entre el volumen geométrico y la superficie geométrica de la parte sólida de esta partícula de catalizador. La determinación del volumen geométrico y de la superficie geométrica es conocida por el experto en la materia y puede llevarse a cabo, por ejemplo, tal como se describe en el documento DE 2354558.

El volumen de los macroporos, así como el volumen de poros total, se determina mediante intrusión de mercurio sobre la base de la ecuación de Washburn que cubre poros con un diámetro de 3,6-8.000 nm.

35 En una realización, la relación entre el volumen en macroporos y la longitud específica está por encima de 0,20 ml/(g*mm), y en otra por encima de 0,30 ml/(g*mm). En otra realización más, la relación está por encima de 0,40 ml/(g*mm), pero por debajo de 0,80 ml/(g*mm).

40 En una realización, el catalizador tiene un volumen de poros total de al menos 0,23 ml/g y en otra de al menos 0,25 ml/g.

En una realización, las partículas de catalizador tienen una longitud específica de al menos 0,10 mm, en otra de al menos 0,16 mm, y en otra más de al menos 0,20 mm. En otra realización, el límite superior de la longitud específica se encuentra en 2,0 mm, en otra en 1,0 mm, y en otra más en 0,6 mm.

45 El volumen de poros en macroporos en una realización del catalizador es de al menos 0,05 ml/g, en otra de al menos 0,08 ml/g. En una realización, el límite superior del volumen de poros en macroporos está por debajo de 0,30 ml/g, en otra por debajo de 0,25 ml/g.

50 Las partículas del catalizador pueden tener muchas formas diferentes, incluyendo esferas, cilindros, anillos, y polilóbulos simétricos o asimétricos, por ejemplo, trilóbulos y tetralóbulos.

55 En una realización, las partículas de catalizador tienen un diámetro de partícula promedio de al menos 0,5 mm, en otra realización de al menos 0,8 mm, y en otra realización más de al menos 1,0 mm. En otra realización, el límite superior del diámetro de partícula promedio se encuentra en 10,0 mm, en otra en 5,0 mm, y en otra realización más en 3,0 mm.

60 El catalizador usado en el proceso según la invención se prepara mediante al ajuste del contenido de agua. Por ejemplo, el constituyente de ácido sólido puede mezclarse con un material de matriz, para formar partículas portadoras, seguido de calcinación de las partículas. La función de hidrogenación puede, por ejemplo, incorporarse a la composición de catalizador mediante la impregnación de las partículas portadoras con una solución de un componente de metal de hidrogenación. Después de la impregnación, el catalizador puede calcinarse.

65 En una realización, el catalizador se reduce a una temperatura en el intervalo de 200 a 500 °C en un gas reductor tal como hidrógeno. En otra realización, el catalizador se reduce a una temperatura en el intervalo de 250 a 350 °C. La reducción puede realizarse antes del ajuste del contenido de agua, después de la adición de agua al catalizador y/o mediante el uso de la reducción como un modo para ajustar el contenido de agua. En una realización, la reducción

se realiza antes del ajuste del contenido de agua. En otra, la reducción se realiza después del secado del catalizador en un gas seco y no reductor (tal como nitrógeno, helio, aire, y similares).

5 El contenido de agua del catalizador puede ajustarse mediante diversos métodos, tal como se describe en el documento PCT/EP2005/000929. Tales métodos se ejemplifican más adelante como Métodos 1, 2 y 3.

10 El Método 1 implica el aumento de la LOI de un catalizador mediante la exposición del catalizador a agua. Esto puede lograrse mediante la exposición del catalizador a una atmósfera que contiene agua, por ejemplo, aire a condiciones ambientales. Las realizaciones de este método incluyen la exposición de un catalizador reducido a agua hasta que se logra la LOI deseada, exposición de un catalizador no reducido a agua hasta que se logra una LOI por encima del nivel deseado, seguido de la reducción del catalizador, disminuyendo de este modo la LOI hasta el nivel deseado, exposición de un catalizador reducido a agua hasta que se logra una LOI por encima del nivel deseado, seguido del tratamiento del catalizador en una atmósfera inerte o reductora, disminuyendo de este modo la LOI hasta el nivel deseado, y reduciendo el catalizador en un hidrógeno y una atmósfera que contiene agua.

15 El Método 2 implica la disminución de la LOI de un catalizador existente hasta el nivel deseado mediante la reducción de un catalizador no reducido con una LOI por encima del nivel deseado.

20 El Método 3 implica la adición de agua *in situ* mediante el inicio del proceso de alquilación con un catalizador que tiene una LOI por debajo del nivel deseado y mediante la adición de agua a la unidad de alquilación durante el procesamiento, por ejemplo, mediante la adición de agua a la alimentación de hidrocarburo, mediante la degeneración del catalizador en una atmósfera que contiene agua y/o mediante la exposición del catalizador regenerado a una atmósfera que contiene agua.

25 También puede emplearse una combinación de dos o más de los métodos anteriores.

30 El hidrocarburo que es va a alquilar en el proceso de alquilación es isobutano. El agente de alquilación es una olefina o mezcla de olefinas que tiene de 2 a 6 átomos de carbono. En una realización, el proceso de alquilación consiste en la alquilación de isobutano con butenos.

35 Como será evidente para el experto en la materia, el proceso de alquilación puede adoptar cualquier forma adecuada, incluyendo los procesos de lecho fluidizado, los procesos de suspensión, y los procesos de lecho fijo. El proceso puede llevarse a cabo en varios lechos y/o reactores, cada uno con adición separada de agente de alquilación si es deseable. En tal caso, el proceso de la invención puede llevarse a cabo en cada lecho o reactor separado.

40 Tal como se ha mencionado anteriormente, el agua puede añadirse durante el proceso con el fin de aumentar la LOI del catalizador hasta el nivel deseado. Esta agua puede introducirse durante la reacción de alquilación mediante, por ejemplo, la alimentación de hidrocarburo o la alimentación de agente de alquilación. Como alternativa, el catalizador puede hidratarse mediante el uso de una atmósfera que contiene agua durante las etapas de regeneración (suave) opcionales descritas más adelante, o mediante el contacto del catalizador con agua en una etapa de hidratación intermedia separada. Pueden aplicarse procedimientos similares para rehidratar el catalizador una vez que su LOI ha disminuido durante el procesamiento (es decir, durante la reacción de alquilación y/o regeneración).

45 Las condiciones de proceso adecuadas son conocidas por el experto en la materia. Preferentemente, se aplica el proceso de alquilación tal como se divulga en el documento WO 98/23560. Las condiciones de proceso aplicadas en el proceso presente se resumen en la siguiente Tabla:

	Intervalo de temperatura [°C]	Intervalo de presión en MPa [bar]	Relación molar de hidrocarburo respecto a agente de alquilación
Preferido	-40 - 250	0,1 - 10 MPa [1 - 100 bar]	5:1 - 5.000:1
Más preferido	20 - 150	0,5 - 4 MPa [5 - 40 bar]	50:1 - 1.000:1
Lo más preferido	65 - 95	1,5 - 3 MPa [15 - 30 bar]	150:1 - 750:1

50 Opcionalmente, el catalizador puede someterse a regeneración a alta temperatura con hidrógeno en la fase gaseosa. Esta regeneración a alta temperatura puede llevarse a cabo a una temperatura de al menos aproximadamente 150 °C, en una realización, la regeneración se lleva a cabo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 600 °C, y otra de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 400 °C. Para más detalles de este procedimiento de regeneración, se hace referencia al documento WO 98/23560 y, en particular, a la página 4, líneas 12-19, La regeneración a alta temperatura puede aplicarse periódicamente durante el proceso de alquilación. Si como resultado de la regeneración a alta temperatura el contenido de agua del catalizador ha disminuido por

debajo del nivel deseado, el catalizador puede rehidratarse durante el proceso de los modos descritos anteriormente.

Además del tratamiento de regeneración a alta temperatura, puede aplicarse una regeneración más suave durante el proceso de alquilación, tal como se describe en el documento WO 98/23560, en particular, la página 9, línea 13 a página 13, línea 2.

Durante el proceso de alquilación, el catalizador se somete de manera intermitente a una etapa de regeneración mediante el contacto con una alimentación que contiene un hidrocarburo e hidrógeno, llevándose a cabo dicha regeneración al 90 % o menos del ciclo activo del catalizador, al 60 % o menos en otra realización, al 20 % o menos en otra realización más, y al 10 % o menos en otra realización. El ciclo activo del catalizador se define en el presente documento como el tiempo desde el inicio de la alimentación del agente de alquilación hasta el momento en que, en comparación con el agente de alquilación añadido a la sección de reactor que contiene el catalizador, el 20 % del agente de alquilación deja la sección de reactor que contiene el catalizador sin convertirse, sin contar la isomerización dentro de la molécula.

La preparación de un catalizador para la presente invención comprende las etapas de: a) calcinación de las partículas que contienen ácido sólido a una temperatura en el intervalo de 400 a 500 °C; b) incorporación de platino y/o paladio a las partículas calcinadas para formar partículas que contienen metal noble; y c) calcinación de las partículas que contienen metal noble a una temperatura en el intervalo de 350 a 500 °C.

El rendimiento en las reacciones de alquilación de catalizadores de la presente invención puede mejorarse adicionalmente si las etapas de calcinación antes y después de la incorporación del componente de hidrogenación se llevan a cabo ambas en una ventana de temperatura específica.

Las partículas que contienen ácido sólido se calcinan en la etapa a) a una temperatura en el intervalo de 400 a 500 °C, en otra realización en el intervalo de 450 a 500 °C, y en otra realización más en el intervalo de 460 a 500 °C. La velocidad de calentamiento varía de 0,1 a 100 °C/min, y en una realización de 0,5 °C a 50 °C/min, y en otra realización de 1 a 30 °C/min. La calcinación se realiza durante 0,01 a 10 horas, y en una realización durante 0,1 a 5 horas, y en otra realización durante 0,5 a 2 horas. Puede realizarse en un flujo de aire y/o gas inerte (por ejemplo, nitrógeno). En una realización, este flujo de gas es seco.

En otra realización, las partículas que contienen ácido sólido se secan antes de calcinarse. Este secado puede realizarse a una temperatura de 110 a 150 °C.

La calcinación puede realizarse en cualquier equipo, tal como un reactor de lecho fijo, un calcinador de lecho fluidizado, y un calcinador de tubo giratorio.

El metal de platino y/o paladio se incorpora después a las partículas que contienen ácido sólido calcinadas en la etapa b). En una realización, esto se realiza mediante impregnación o intercambio iónico competitivo de las partículas que contienen ácido sólido usando una solución que comprende dichos iones de metal noble y/o sus complejos y (opcionalmente) iones de NH₄⁺.

Dichos metales nobles son platino, paladio, y combinaciones de los mismos. En otra realización, al menos uno de los metales nobles es platino. Las sales de metal noble adecuadas incluyen nitratos, cloruros, y nitratos de amonio de los metales nobles o sus complejos (por ejemplo, complejos de NH₃).

Las partículas que contienen metal noble resultantes se calcinan después a una temperatura en el intervalo de 350-500 °C en la etapa c). En una realización, las partículas se calcinan de 400 a 500 °C, y en otra de 450 a 500 °C. Esta temperatura se puede lograr mediante el calentamiento de las partículas de 0,1 a 100 °C/min hasta el valor final deseado entre 350 y 500 °C. En una realización, se calientan de 0,5 a 50 °C/min, en otra de 1 a 30 °C/min. La calcinación se realiza durante 0,01 a 10 horas, y en una realización durante 0,1 a 5 horas, y en otra durante 0,5 a 2 horas. La calcinación puede realizarse en un flujo de aire y/o gas inerte (por ejemplo, nitrógeno). En una realización, este flujo de gas es seco.

Opcionalmente, se aplica una etapa de secado separado entre las etapas (b) y (c). Como alternativa, las partículas que contienen metal noble se secan durante la etapa de calcinación. También opcionalmente, un reposo de 15-120 minutos se introduce a una temperatura de 200 a 250 °C.

Después de la etapa de calcinación (c), las partículas de catalizador resultantes pueden reducirse a un intervalo de temperatura de 200 a 500 °C, en una realización de 250 a 350 °C, en un gas reductor tal como hidrógeno.

Ejemplos

Rendimiento de catalizador que comprende iones de tierras raras en comparación con el catalizador de referencia sin iones de tierras raras (RE):

La zeolita Y convencional de referencia sin iones de tierras raras se preparó mediante una ruta convencional, es decir, se preparó (SAR 5.5) la zeolita Y de sodio (NaY) seguido del intercambio iónico con iones de NH_4^+ (Na_2O restante típicamente de aproximadamente el 4 % en peso), vaporización de aproximadamente 575 a aproximadamente 625 °C dando como resultado un a_0 de aproximadamente 24,53-24,57 Å, un segundo intercambio iónico con iones de NH_4^+ (Na_2O restante típicamente de aproximadamente el 1 % en peso), vaporización adicional de aproximadamente 500 a aproximadamente 550 °C dando como resultado un a_0 de aproximadamente 24,44-24,52 Å, lixiviación de ácido con H_2SO_4 o HCl a una temperatura de aproximadamente 80 °C para aumentar la SAR a granel (SAR se define como la relación de SiO_2 y Al_2O_3 (mol/mol) presente en el material de zeolita) de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 (Na_2O típicamente disminuye hasta aproximadamente el 0,2 % en peso), y secado.

Las zeolitas de la invención se preparan según procedimientos similares que usan los mismos materiales de partida, sin embargo, los NH_4^+ así como los iones de tierras raras, se usan en la primera etapa de intercambio y la temperatura de vaporización es de 400 a 500 °C. A esta baja temperatura de vaporización, se forma menos alúmina no estructural y no se requiere la lixiviación del ácido. Por tanto, después del primer tratamiento de vapor, solo se necesita el intercambio con iones de NH_4^+ y después se seca la zeolita. Sin embargo, pueden emplearse las etapas de vaporización múltiple y de intercambio iónico con iones de NH_4^+ si es necesario para lograr un contenido adecuado de a_0 y Na_2O . En una realización, Na_2O varía del 0,2 al 1 % en peso, a_0 varía de 24,58-24,68 ángstrom y las tierras raras varían del 2 al 9 % en peso.

En otra realización, el contenido de Na_2O es inferior al 0,7 % en peso, a_0 varía de 24,60-24,66 ángstrom y las tierras raras varían del 4 al 6 % en peso.

También se preparó una zeolita con aproximadamente el 15 % en peso de tierras raras. En este caso se siguió el procedimiento de la invención, pero no se añadieron iones de NH_4^+ en la primera etapa de intercambio.

Los catalizadores de alquilación sometidos a ensayo tenían las siguientes composiciones y propiedades: del 60 al 80 % de la zeolita descrita anteriormente, del 20 al 40 % de alúmina, del 0,15 al 0,5 % de platino, la longitud de partícula promedio varía de 2 a 6 mm, la relación longitud/diámetro promedio varía de 1 a 7,5, el diámetro de partícula varía de 0,5 a 3 mm, y la resistencia a la trituration varía de 0,68 a 4,54 kg/mm.

Procedimiento de ensayo general:

Un reactor de reciclado de lecho fijo, tal como se describe en el documento WO 9823560, que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad, que tiene un diámetro de 2 cm, se cargó con una mezcla 1:1 volumen/volumen de 38,6 gramos de extruidos de catalizador (sobre una base seca, es decir, el peso real corregido para el contenido de agua) y partículas de carborundo (malla 60). En el centro del tubo de reactor se dispuso un termopar de 6 mm de diámetro. El reactor se lavó con nitrógeno seco durante 30 minutos (21 N1/h). A continuación, el sistema se sometió a ensayo para detectar escapes a presión elevada, después de lo cual se ajustó la presión a 2,1 MPa (21 bar) y el flujo de nitrógeno a 21 N1/h. La temperatura de reactor se elevó después a 275 °C a una velocidad de 1 °C/min, se reemplazó nitrógeno a 275 °C por hidrógeno seco y el catalizador se redujo a 275 °C.

Como alternativa, en caso de regeneración a alta temperatura de la misma muestra de catalizador entre ejecuciones, después del drenaje y del lavado del reactor con hidrógeno para retirar los hidrocarburos mientras se mantiene la temperatura de reacción de alquilación, el flujo de hidrógeno se ajustó a 21 N1/h y la temperatura de reactor se elevó después a 275 °C a una velocidad de 1 °C/min, y el catalizador se regeneró a 275 °C.

Después de 2 horas, la temperatura de reactor se redujo a la temperatura de reacción de aproximadamente 75 °C. Durante el enfriamiento, se añadió agua al flujo de hidrógeno para obtener una LOI del catalizador de aproximadamente el 2-4 % en peso (la LOI del catalizador se define como la pérdida de peso del catalizador después del calentamiento durante dos horas a 600 °C).

La corriente de hidrógeno se detuvo con la obtención de la temperatura de reacción. El isobutano que contiene aproximadamente el 2,5-3 % en peso de alquilado (añadido para acelerar la velocidad de desactivación, la composición del alquilado añadido es similar al alquilado producido mediante el proceso en las condiciones descritas) y aproximadamente el 1 % en moles de hidrógeno disuelto se suministró al reactor a una velocidad de aproximadamente 4,0 kg/h. Aproximadamente el 95-98 % de la mezcla de isobutano/alquilado se alimentó de nuevo al reactor. Aproximadamente el 2-5 % se drenó para el análisis. Tal cantidad de mezcla de isobutano/alquilado se suministró al reactor para asegurar una cantidad constante de líquido en el sistema. Cuando el sistema se había estabilizado, se detuvo la adición de hidrógeno y se le añadió tal cantidad de cis-2-buteno para dar una WHSV de cis-2-buteno de 0,16 o superior. El caudal global de líquido en el sistema se mantuvo a aproximadamente 4,0 kg/h. La relación en peso de isobutano respecto a cis-2-buteno en la entrada de reactor era de aproximadamente 500-650. La presión en el reactor ascendió a aproximadamente 2,1 MPa (21 bar). La concentración de alquilado total del flujo de reciclado de hidrocarburo (del alquilado añadido y producido) se mantuvo a aproximadamente el 6,5-7,5 % en peso durante el ensayo mediante el control del flujo de drenaje para análisis.

5 Cada vez, después de 1 hora de reacción, el catalizador se regeneró mediante lavado con mezcla de isobutano/alquilado durante 5 minutos, seguido de 50 minutos de regeneración mediante el contacto con una solución de 1 % en moles de H₂ en mezcla de isobutano/alquilado, y después mediante lavado con mezcla de isobutano/alquilado durante 5 minutos más (siendo 1 hora el tiempo total de lavado y regeneración). Después de esta etapa de lavado, se inició de nuevo la alquilación.

La temperatura durante las etapas de lavado, la etapa de regeneración, y la etapa de reacción era la misma.

10 El proceso se realizó tal como se ha descrito anteriormente y el rendimiento catalítico se midió como una función de tiempo.

15 El rendimiento estaba caracterizado por la conversión de olefina por paso de reactor y el índice de octanos de investigación (RON). El RON se determinó tal como se ha descrito en las páginas 13 y 14 del documento WO 9823560, con la única excepción de que se estimó que la contribución de RON de C₉+ total (excluyendo el 2,2,5-trimetilhexano) era de 84 en lugar de 90.

La conversión de olefina por paso de reactor es la fracción en peso (como porcentaje) de olefinas que se convierte entre la entrada y la salida del lecho de catalizador, sin contar la isomerización dentro de las moléculas de olefina.

20 Las Figuras 1, 2 y 3 muestran los resultados de los ensayos de desactivación acelerada de los catalizadores.

25 La Figura 1 muestra que, en las mismas condiciones de ensayo (whsv=0,16), el nuevo catalizador (con diversas cantidades de RE en zeolita) mantiene un nivel de conversión de olefinas superior al catalizador de referencia (sin RE). La Figura 2 muestra que el nuevo catalizador permite una whsv (0,20) con velocidades de desactivación similares en comparación con el catalizador de referencia. Por lo tanto, el nuevo catalizador puede operarse a mayor whsv y, como consecuencia, se necesita menos catalizador para producir una cantidad fija de alquilado, es decir, se necesita menos catalizador a capacidad constante de una planta de alquilación. La Figura 3 muestra que el nuevo catalizador produce alquilado con al menos el mismo RON que se obtiene con el catalizador de referencia. El catalizador con aproximadamente el 5 % en peso de RE en zeolita combina la estabilidad más alta con un RON
30 relativamente alto de alquilado producido.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la alquilación de hidrocarburos donde el isobutano se hace reaccionar con un agente de alquilación seleccionado entre alquenos C2-C6 para formar un alquilato en presencia de un catalizador que comprende un metal de hidrogenación y un constituyente de ácido sólido que contiene tierras raras, sometándose el catalizador de manera intermitente a una etapa de regeneración poniéndose en contacto con una alimentación que contiene un hidrocarburo saturado e hidrógeno, llevándose a cabo dicha regeneración al 90 % o menos del ciclo activo del catalizador, definiéndose el ciclo activo del catalizador como el tiempo desde el inicio de la alimentación del agente de alquilación hasta el momento en que, en comparación con la entrada de la sección de reactor que contiene el catalizador, el 20 % del agente de alquilación deja la sección de reactor que contiene el catalizador sin convertirse, sin contar la isomerización dentro de la molécula, donde dicho catalizador se regenera antes de que haya cualquier disminución sustancial de actividad de dicho catalizador, donde el metal de hidrogenación se selecciona entre platino, paladio y mezclas de los mismos, donde el constituyente de ácido sólido es una zeolita Y preparada mediante un proceso que comprende las etapas de: preparación de una zeolita de sodio, intercambio iónico de la zeolita de sodio con iones de tierras raras y, opcionalmente, iones de NH_4^+ para reducir el Na_2O hasta aproximadamente el 3-6 % en peso, vaporización de la zeolita a de 400 a 500 °C de manera que a_0 varía de 24,56 a 24,72 Å, intercambio iónico con iones de NH_4^+ para reducir el Na_2O hasta por debajo del 1,5 % en peso y secado, y donde el contenido de agua del catalizador varía del 1,5 % al 6 % en peso, medido mediante la determinación de la pérdida de peso al calentar el catalizador durante dos horas a 600 °C (pérdida por calcinación LOI600).
2. El proceso de la reivindicación 1 donde la zeolita Y se prepara mediante el siguiente proceso:
- un proceso que comprende las etapas de preparación de una zeolita de sodio, intercambio iónico de la zeolita de sodio con iones de tierras raras y, opcionalmente, iones de NH_4^+ para reducir el Na_2O hasta el 3,5-4,5 % en peso, vaporización de la zeolita a de 400 a 500 °C de manera que a_0 varía de 24,58 a 24,68 Å, intercambio iónico con iones de NH_4^+ para reducir el Na_2O hasta por debajo del 1,0 % en peso y secado; preferentemente mediante el siguiente proceso:
- un proceso que comprende las etapas de: preparación de una zeolita de sodio, intercambio iónico de la zeolita de sodio con iones de tierras raras y, opcionalmente, iones de NH_4^+ para reducir el Na_2O hasta el 3,5-4,5 % en peso, vaporización de la zeolita a de 400 a 500 °C de manera que a_0 varía de 24,60 a 24,66 Å, intercambio iónico con iones de NH_4^+ para reducir el Na_2O hasta por debajo del 0,7 % en peso y secado.
3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 donde el agente de alquilación comprende alquenos C3-C5, preferentemente donde el agente de alquilación es buteno o una mezcla de butenos.
4. El proceso de la reivindicación 1 o 2 donde la regeneración se lleva a cabo al i) 60 % o menos del ciclo activo del catalizador o al ii) 20 % o menos del ciclo activo del catalizador.
5. El proceso de la reivindicación 1 o 2 donde el catalizador tiene un diámetro de partícula que varía de 0,75 a 2 mm.
6. El proceso de la reivindicación 1 o 2 donde el catalizador comprende un metal de hidrogenación en un portador que comprende i) el 2-98 % en peso de material de matriz, que comprende preferentemente alúmina en ii) el 20-80 % en peso de material de matriz o el iii) el 20-50 % en peso de material de matriz y el resto constituyente de ácido sólido.
7. El proceso de la reivindicación 1 o 2 donde el metal de hidrogenación está presente en una cantidad del 0,01-2 % en peso, calculado como metal.
8. El proceso de la reivindicación 1 o 2, donde la tierra rara es lantano.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el componente de ácido sólido comprende tierras raras en el intervalo del 2 al 9 % en peso.
10. El proceso de la reivindicación 1 o 2, donde el hidrocarburo saturado empleado en la regeneración es isobutano, donde la temperatura de regeneración y/o la presión de regeneración no difieren en i) más del 50 % de la temperatura de reacción, expresada en Celsius, y la presión de reacción, respectivamente; ii) en más del 20 % de la temperatura de reacción, expresada en Celsius, y la presión de reacción, respectivamente; o iii) la regeneración se lleva a cabo a sustancialmente la misma temperatura y/o presión como la reacción.
11. El proceso de la reivindicación 1 o 2 donde la longitud de la etapa de regeneración es de 0,1 a 10 veces tan larga como la longitud de la etapa de reacción, preferentemente donde la longitud de la etapa de regeneración es 0,5-2 veces tan larga como la longitud de la etapa de reacción.
12. El proceso de la reivindicación 1 o 2 donde la etapa de regeneración está precedida por una etapa de lavado con

un hidrocarburo saturado esencialmente en ausencia de hidrógeno y agente de alquilación, está seguida de una etapa de lavado con un hidrocarburo saturado esencialmente en ausencia de hidrógeno y agente de alquilación, o ambos.

5 13. El proceso de la reivindicación 1 o 2 donde el catalizador se somete periódicamente a una regeneración a alta temperatura con hidrógeno en la fase gaseosa a 150-400 °C.

10 14. El proceso de la reivindicación 13 donde el catalizador se somete a una regeneración a alta temperatura con hidrógeno en la fase gaseosa después de cada 50 regeneraciones con hidrocarburo saturado e hidrógeno.

15 15. El proceso de la reivindicación 1 o 2 donde el catalizador se prepara mediante a) calcinación de zeolita Y que contiene partículas a una temperatura en el intervalo de 460-500 °C, b) incorporación de un platino y/o paladio a las partículas calcinadas para formar partículas que contienen metal noble y c) calcinación de las partículas que contienen metal noble a una temperatura en el intervalo de 450-500 °C, donde el metal noble del grupo VIII se selecciona entre platino, paladio y mezclas de los mismos.

16. El proceso según la reivindicación 1 o 2 donde:

20 el catalizador comprende del 1,8 al 4 % en peso, preferentemente del 2 al 3 % en peso de agua, medido como la pérdida por calcinación a 600 °C.

17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, donde el catalizador se prepara mediante la adición de agua a un catalizador seco que comprende ácido sólido y metal de hidrogenación antes de su uso en el proceso de alquilación.

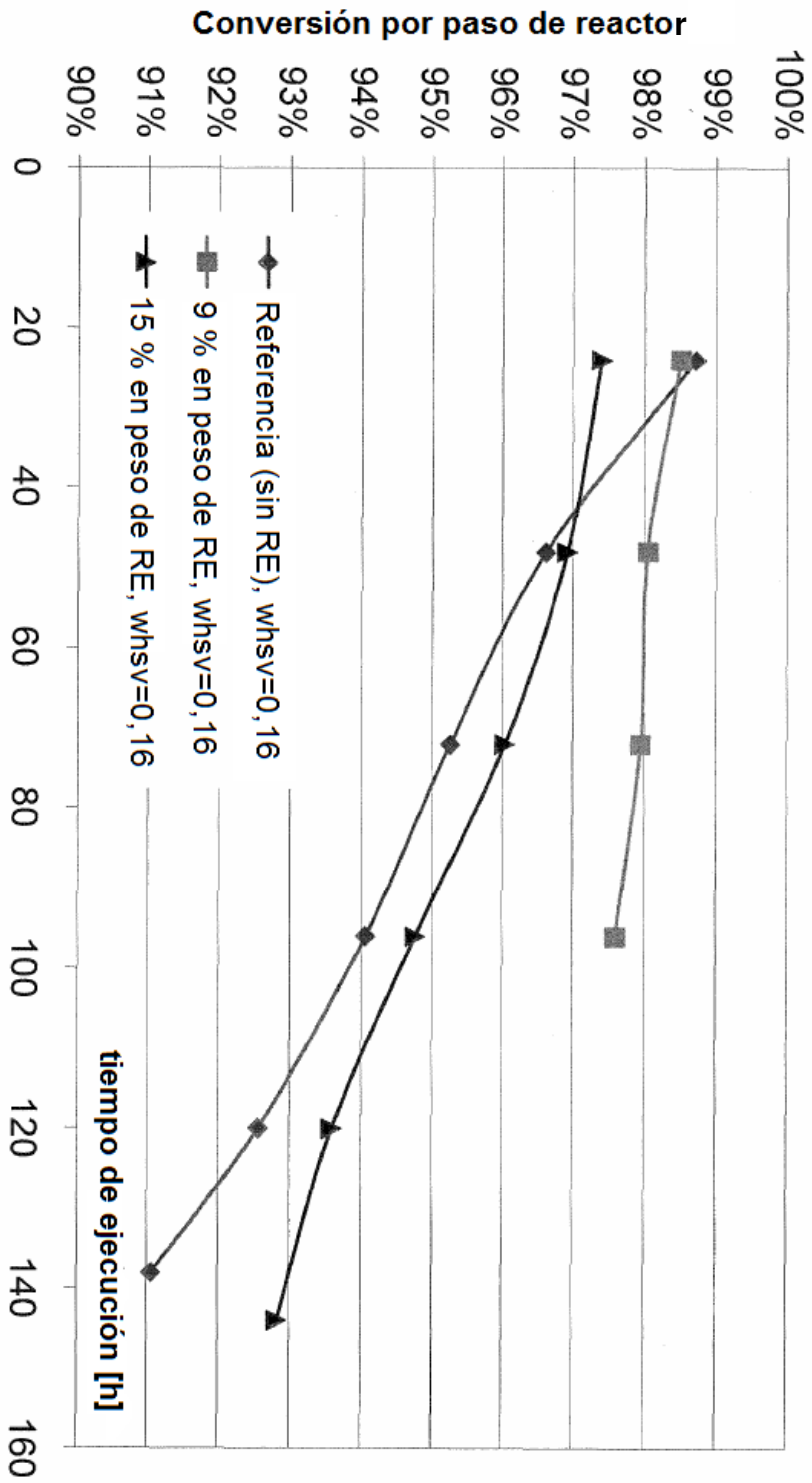


Figura 1. Conversión relacionada con el % en peso de RE en zeolita

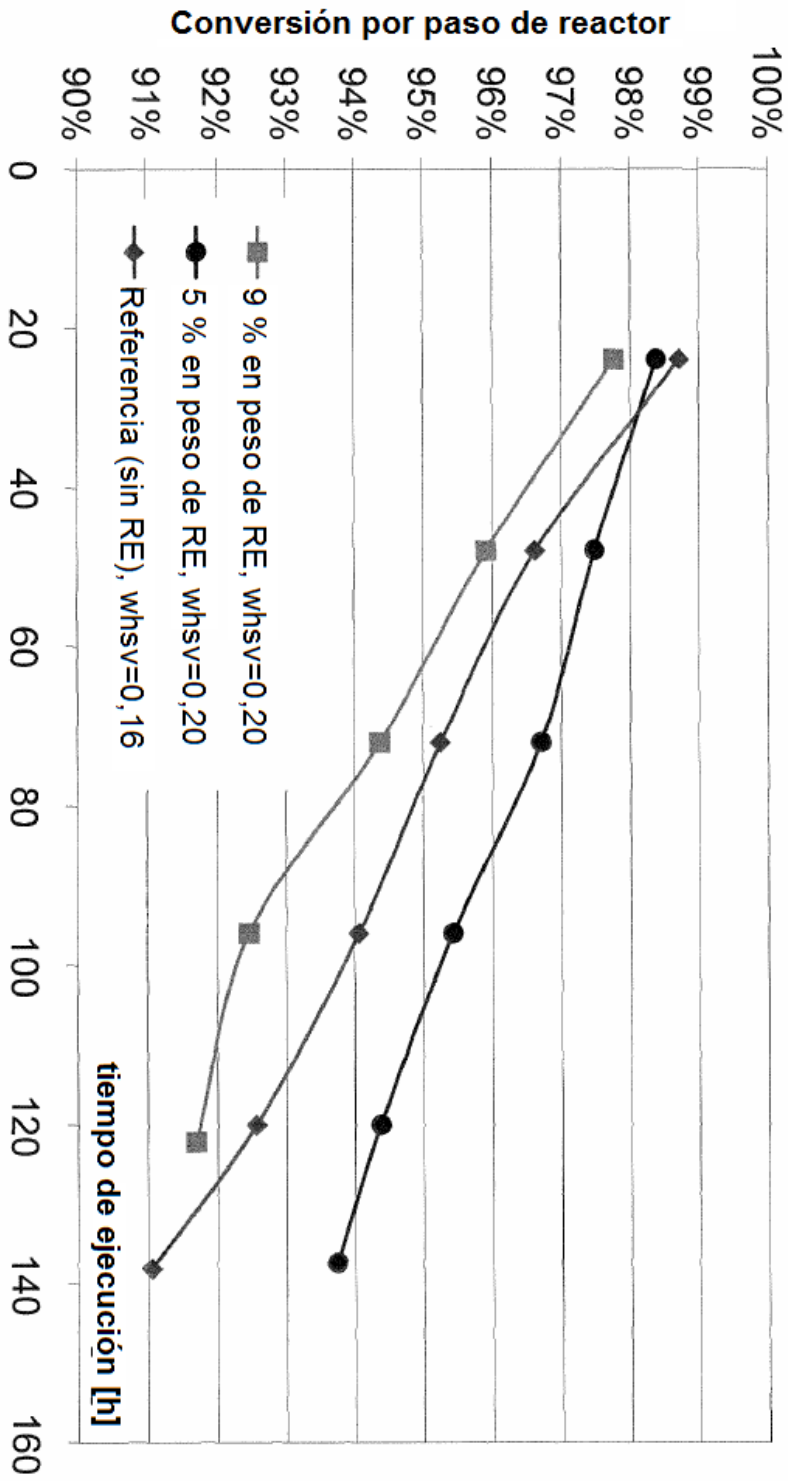


Figura 2. Conversión relacionada con el % en peso de RE en zeolita

