

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 798**

51 Int. Cl.:

C07C 2/58 (2006.01)

C10G 29/20 (2006.01)

B01J 29/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2005 PCT/EP2005/000929**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2005 WO05075387**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2005 E 05701274 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 1732866**

54 Título: **Proceso de alquilación que usa un catalizador que comprende un ácido sólido y un metal de hidrogenación**

30 Prioridad:

09.02.2004 EP 04075387
26.02.2004 US 547923 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2017

73 Titular/es:

ALBEMARLE NETHERLANDS B.V. (100.0%)
BARCHMAN WUYTIERSLAAN 10
3818 LH AMERSFOORT, NL

72 Inventor/es:

VAN BROEKHOVEN, EMANUEL HERMANUS;
SANT, JAN;
ZUIJDENDORP, STEPHAN y
WINKLER, NIELS

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 633 798 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 un ácido sólido y un metal de hidrogenación.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para alquilar una alimentación de hidrocarburo que comprende poner en contacto la alimentación de hidrocarburo a alquilar con un agente de alquilación en presencia de un catalizador que comprende un ácido sólido y un metal de hidrogenación.

10 En el marco de la presente invención, 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. Sin limitar el alcance de la invención, se ilustra adicionalmente la invención analizando la alquilación de hidrocarburos saturados, en general hidrocarburos saturados ramificados, con una olefina para dar hidrocarburos saturados altamente ramificados con un mayor peso molecular. Los hidrocarburos no contienen átomos distintos del hidrógeno y de carbono.

15 Esta reacción es de interés porque permite obtener, a través de la alquilación de isobutano con una olefina que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, un alquilato que tiene un alto índice de octano y que hierve en el intervalo de la gasolina. A diferencia de la gasolina obtenida por craqueo de fracciones de petróleo más pesadas tales como gasóleo al vacío y residuos atmosféricos, la gasolina obtenida por alquilación está esencialmente libre de contaminantes tales como azufre y nitrógeno y por lo tanto tiene características de combustión limpias. Sus altas propiedades antidetonantes, representadas por el elevado número de octanos, reducen la necesidad de añadir compuestos antidetonantes nocivos para el medio ambiente tales como los productos aromáticos o el plomo. Además, a diferencia de la gasolina obtenida mediante el reformado de nafta o por craqueo de fracciones de petróleo más pesadas, el alquilato contiene pocas o ninguna olefina o compuestos aromáticos, lo que, medioambientalmente hablando, es una ventaja adicional.

25 La reacción de alquilación se cataliza con ácido. En la actualidad, en el equipo de alquilación comercial se utiliza el uso de catalizadores ácidos líquidos tales como ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno. El uso de tales catalizadores se acompaña con una amplia gama de problemas. Por ejemplo, el ácido sulfúrico y el fluoruro de hidrógeno son altamente corrosivos, por lo que el equipo utilizado tiene que cumplir requisitos de alta calidad. Dado que la presencia de materiales altamente corrosivos en el combustible resultante es objetable, el ácido restante tiene que ser eliminado del alquilato. Además, debido a las separaciones de fases que tienen que llevarse a cabo, el proceso es complicado y, por lo tanto, costoso. Además, siempre existe el riesgo de que se emitan sustancias tóxicas como el fluoruro de hidrógeno.

35 Un desarrollo más reciente en este campo es el uso de catalizadores ácidos sólidos, tales como catalizadores que contienen zeolita. El documento WO 98/23560 desvela el uso de un catalizador que contiene una zeolita, tal como una zeolita Y, un metal noble del Grupo VIII, por ejemplo, platino o paladio, como metal de hidrogenación, y opcionalmente un material de matriz, tal como alúmina, en la alquilación de hidrocarburos.

40 A diferencia de la alquilación de hidrocarburos aromáticos, en la alquilación de hidrocarburos saturados la transferencia de hidrógeno es la etapa determinante de la velocidad. Por lo tanto, los catalizadores para la alquilación de hidrocarburos saturados requieren un metal de hidrogenación.

De manera similar, en el documento WO 01/91901, se usaron catalizadores ácidos sólidos, tales como catalizadores que contenían zeolita, en combinación con metales de hidrogenación en la alquilación de hidrocarburos.

45 El documento EP0456839 se refiere a un proceso para producir 4,4'-diisopropilbifenilo mediante la reacción de propileno con bifenilo que contiene como máximo el 1 % de azufre o una mezcla del mismo con isopropilbifenilo en presencia de agua y un catalizador de zeolita de mordenita de tipo H hidratada con una relación molar de SiO₂ con respecto a AbOs de al menos 15 o un catalizador de zeolita de mordenita hidratada preparado por la reacción de intercambio iónico de un catalizador de zeolita de mordenita de tipo H con platino.

50 El documento EP0842914 se refiere a un proceso para la alquilación de compuestos aromáticos usando un catalizador de tipo pentasil, en el que la estabilidad del catalizador se mejora mediante la adición de agua a la zona de reacción.

55 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que el uso de un catalizador que comprende un ácido sólido y un metal de hidrogenación y que contiene adicionalmente el 1,5 - 6 % en peso de agua - medida como la pérdida por ignición (LOI) a 600 °C y basada en el peso total de la composición de catalizador - da como resultado una actividad más alta y una mayor calidad del alquilato en comparación con un catalizador comparable pero más seco.

El catalizador

El catalizador, cuando se usa en el proceso de alquilación, comprende el 1,5 - 6 % en peso de agua.

- 5 Preferiblemente, el contenido de agua del catalizador es del 1,8 - 4 % en peso, más preferiblemente del 2 - 3 % en peso. El contenido de agua del catalizador es su contenido de agua durante el uso en el proceso de alquilación y se mide mediante la determinación de la pérdida de peso tras calentar el catalizador durante dos horas a 600 ° C (LOI₆₀₀).
- 10 El catalizador a utilizar en el proceso de acuerdo con la invención comprende además un metal de hidrogenación. Los ejemplos de metales de hidrogenación adecuados son constituyentes de los metales de transición, tales como metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, y mezclas de los mismos. Entre éstos, se prefieren los metales nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica. Se prefieren especialmente platino, paladio y mezclas de los mismos. La cantidad de metal de hidrogenación dependerá de su naturaleza. Cuando el metal de hidrogenación es un metal noble del Grupo VIII de la Tabla Periódica, el catalizador contendrá generalmente un intervalo del 0,01 al 2 % en peso del metal, preferiblemente el 0,1-1 % en peso, calculado como el metal y en base al peso total del catalizador.

El catalizador comprende además una zeolita de ácido sólido tal como zeolita beta, MCM-22, MCM-36, mordenita, zeolitas X y zeolitas Y, incluyendo zeolitas H-Y y zeolitas USY. Las zeolitas de ácido sólido preferidas son mordenita, zeolita beta, zeolitas X y zeolitas Y, incluyendo zeolitas H-Y y zeolitas USY. También pueden emplearse mezclas de zeolitas de ácido sólido. Una zeolita de ácido sólido aún más preferida es la zeolita Y, con un tamaño de célula unitaria de 24,34 - 24,72 angstroms, mientras que es mucho más preferida la zeolita Y con un tamaño de célula unitaria de 24,42-24,56 angstroms.

- 20
- 25 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. Se prefieren generalmente materiales de matriz que comprenden alúmina.

- Preferiblemente, el catalizador comprende el 2-98 % en peso del ácido sólido y el 98-2 % en peso del material de matriz, en base al peso total del ácido sólido y el material de matriz presente en el catalizador. Más preferiblemente, el catalizador comprende el 10-90 % en peso del ácido sólido y el 90-10 % en peso del material de matriz, en base al peso total del ácido sólido y el material de matriz contenido en el catalizador. Incluso más preferiblemente, el catalizador comprende el 10-80 % en peso de material de matriz y ácido sólido de equilibrio, más preferiblemente comprende el 10-40 % en peso del material de matriz y ácido sólido de equilibrio, en base al peso total del ácido sólido y el material de matriz contenido en el catalizador.
- 30
- 35

Preferiblemente, el catalizador no contiene ningún componente halógeno.

- Preferiblemente, el catalizador comprende partículas de catalizador en las que la relación entre (i) el volumen en poros de catalizador con un diámetro de 40 - 8.000 nm (a continuación "macroporos") y (ii) la longitud específica de las partículas de catalizador está en el intervalo de 0,01 - 0,90 ml/(g x mm) y en el que el catalizador tiene un volumen de poro total de al menos 0,20 ml/g.
- 40

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 la superficie geométrica es conocida por el experto en la técnica y puede llevarse a cabo, por ejemplo, como se describe en el documento DE 2354558.

El volumen de macroporo, así como el volumen de poro total, se determina por intrusión de mercurio sobre la base de la ecuación de Washburn que incluye poros con un diámetro de 3,6-8.000 nm.

- Preferiblemente, la relación entre el volumen en macroporos y la longitud específica está por encima de 0,20 ml/g x mm, más preferiblemente por encima de 0,30 ml/g x mm, e incluso más preferiblemente por encima de 0,40 ml/g x mm, así como preferiblemente por debajo de 0,80 ml/(g x mm).
- 45
- 50

Se prefiere además que el catalizador tenga un volumen de poro total de al menos 0,23 ml/g y más preferiblemente de al menos 0,25 ml/g.

- Las partículas de catalizador comprendidas en el catalizador tienen preferiblemente una longitud específica de al menos 0,10 mm, más preferiblemente de al menos 0,16 mm, y mucho más preferiblemente de al menos 0,20 mm. El límite superior de la longitud específica está preferiblemente en 2,0 mm, más preferiblemente en 1,0 mm, y mucho más preferiblemente en 0,6 mm.
- 55

El volumen en macroporos preferiblemente es al menos 0,05 ml/g, mucho más preferiblemente al menos 0,08 ml/g, y

preferiblemente inferior a 0,30 ml/g, mucho más preferiblemente inferior a 0,25 ml/g.

Las partículas del catalizador pueden tener muchas formas diferentes, incluyendo esferas, cilindros, anillos y polilóbulos simétricos o asimétricos, por ejemplo tri y cuadrilóbulos. Preferiblemente, las partículas de catalizador tienen un diámetro medio de partícula de al menos 0,5 mm, más preferiblemente de al menos 0,8 mm, y mucho más preferiblemente de al menos 1,0 mm. El límite superior del diámetro medio de partícula está preferiblemente en 10,0 mm, más preferiblemente en 5,0 mm, incluso más preferiblemente en 3,0 mm.

Preparación del catalizador

10

El catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención se prepara ajustando el contenido en agua de un catalizador existente que comprende un ácido sólido y un metal de hidrogenación.

El catalizador existente puede prepararse mediante procesos comunes en la industria. Comprenderán, por ejemplo, la conformación del constituyente de ácido sólido después de mezclarlo con un material de matriz, para formar partículas portadoras, seguido de la calcinación de las partículas. La función de hidrogenación puede, por ejemplo, incorporarse a la composición de catalizador impregnando las partículas portadoras con una solución de un componente metálico de hidrogenación.

Después de la impregnación, el catalizador se calcina preferiblemente.

20 El catalizador se reduce a una temperatura preferiblemente en el intervalo de 200 a 500 °C, más preferiblemente de 250 a 350 °C, en un gas reductor tal como hidrógeno. Esta reducción puede realizarse antes del ajuste del contenido de agua, después de la adición de agua al catalizador y/o utilizando la reducción como una forma de ajustar el contenido de agua (véase más adelante). Preferiblemente, la reducción se realiza antes del ajuste del contenido de agua. Más preferiblemente, la reducción se realiza después de secar el catalizador en un gas seco, no reductor (N₂, He, aire, etc.).

El contenido de agua del catalizador se puede ajustar por diversos métodos. Dichos métodos se ilustran a continuación como los métodos 1, 2 y 3.

30 El método 1 implica aumentar la LOI de un catalizador exponiendo el catalizador al agua antes de su uso en el proceso de alquilación, es decir, antes de poner en contacto el catalizador con la alimentación de hidrocarburo y el agente de alquilación. Esto puede conseguirse exponiendo el catalizador a una atmósfera que contiene agua - por ejemplo, aire, por ejemplo, en condiciones ambientales. Las realizaciones de este método incluyen:

- 35 - Exponer un catalizador reducido a agua hasta que se alcance la LOI deseada,
- exponer un catalizador no reducido al agua hasta que se alcanza una LOI por encima del nivel deseado, seguido de la reducción del catalizador, disminuyendo así la LOI al nivel deseado,
- exponer un catalizador reducido a agua hasta que se alcanza una LOI por encima del nivel deseado, seguido del tratamiento del catalizador en una atmósfera inerte o reductora, disminuyendo de este modo la LOI al nivel deseado,
- 40 y
- reducir el catalizador en un hidrógeno y una atmósfera que contiene agua.

La reducción y la exposición al agua pueden realizarse *in situ* o *ex situ*. Con la reducción *in situ* y la exposición al agua, el catalizador se reduce y se pone en contacto con una atmósfera que contiene agua mientras está presente en el reactor usado para el proceso de alquilación. Esta reducción y exposición al agua se realiza antes de iniciar el proceso de alquilación, es decir, antes de poner en contacto el catalizador con la alimentación de hidrocarburo y el agente de alquilación.

La reducción *ex situ* y la exposición al agua requieren el transporte del catalizador con la LOI deseada al reactor en el que tendrá lugar la alquilación.

50 En otra realización, el catalizador puede ponerse en contacto con agua *ex situ*, mientras que la reducción posterior para alcanzar la LOI deseada se realiza *in situ*.

El método 2 implica disminuir la LOI de un catalizador existente al nivel deseado reduciendo un catalizador no reducido con una LOI por encima del nivel deseado antes de su uso en el proceso de alquilación, es decir, antes de poner en contacto el catalizador con la alimentación de hidrocarburo y el agente de alquilación. De nuevo, esta reducción puede realizarse *ex situ*, es decir, fuera del reactor de alquilación, o *in situ*, es decir, dentro del reactor de alquilación.

El método 3 implica la adición de agua *in situ* iniciando el proceso de alquilación con un catalizador que tiene una

LOI por debajo del nivel deseado y añadiendo agua a la unidad de alquilación durante el procesamiento, por ejemplo, añadiendo agua a la alimentación de hidrocarburo, regenerando el catalizador en una atmósfera que contiene agua y/o exponiendo el catalizador regenerado a una atmósfera que contiene agua.

- 5 También es posible una combinación de dos o más de los métodos anteriores. En particular, es posible ajustar la LOI del catalizador a la deseada antes de iniciar el proceso de alquilación (método 1 o 2) y reajustarla después o durante la regeneración del catalizador de acuerdo con el método 3.

El proceso de alquilación

10

Preferiblemente, el hidrocarburo a alquilar en el proceso de alquilación es un hidrocarburo saturado ramificado tal como un isoalcano que tiene 4-10 átomos de carbono. Los ejemplos son isobutano, isopentano, isohexano o mezclas de los mismos, siendo el más preferido isobutano. El agente de alquilación es preferiblemente una olefina que tiene 2-10 átomos de carbono, más preferiblemente 2-6 átomos de carbono, aún más preferiblemente 3-5
15 átomos de carbono y mucho más preferiblemente 4 átomos de carbono. Más preferiblemente, el proceso de alquilación consiste en la alquilación de isobutano con butenos.

Como será evidente para el experto en la técnica, el proceso de alquilación puede adoptar cualquier forma adecuada, incluyendo procesos de lecho fluido, procesos de suspensión y procesos de lecho fijo. El proceso puede realizarse 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 realizarse cada lecho o reactor separado.

Como se ha mencionado anteriormente (método 3), se puede añadir agua durante el proceso para aumentar la LOI del catalizador al nivel deseado. Esta agua se puede introducir durante la reacción de alquilación a través de, por ejemplo, la alimentación de hidrocarburo o la alimentación del agente de alquilación. Como alternativa, el catalizador puede hidratarse usando una atmósfera que contiene agua durante las etapas de regeneración opcionales (leves) descritas a continuación, o poniendo en contacto el catalizador con agua en una etapa de hidratación intermedia separada.

Pueden aplicarse procedimientos similares para rehidratar el catalizador después de que su LOI ha disminuido durante el procesamiento (es decir, durante la reacción de alquilación y/o regeneración).

Las condiciones del proceso adecuadas son conocidas por el experto en la técnica. Preferiblemente, se aplica un proceso de alquilación como se describe en el documento WO 98/23560. Las condiciones de proceso aplicadas en el presente proceso se resumen en la siguiente Tabla:

35

	Intervalo de temperatura [°C]	Intervalo de presión [bar]	Relación molar de hidrocarburo con respecto al agente de alquilación
Preferido	-40 - 250	1 - 100	5:1 - 5.000:1
Más preferido	20 - 150	5 - 40	50:1 - 1.000:1
Mucho más preferido	65 - 95	15 - 30	150:1 - 750:1

Opcionalmente, en el proceso anterior, el catalizador puede someterse a una regeneración a alta temperatura con hidrógeno en la fase gaseosa. Esta regeneración a alta temperatura se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de al menos 150 °C, más preferiblemente a 150 - 600 °C, y mucho más preferiblemente a 200 - 400 °C.
40 Para detalles de este procedimiento de regeneración, se hace referencia al documento WO 98/23560, y en particular a la página 4, líneas 12-19. Este pasaje de texto se incorpora en el presente documento por referencia. La regeneración a alta temperatura se puede aplicar 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 ser rehidratado durante el proceso de las formas descritas anteriormente, por ejemplo, mediante la adición de agua a la alimentación de hidrocarburo o la alimentación del agente de alquilación o poniendo en contacto el catalizador con agua en una etapa de hidratación intermedia separada.

50 Preferiblemente, además del tratamiento de regeneración a alta temperatura, se aplica 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. Este pasaje de texto se incorpora en el presente documento por referencia. Más en particular, durante el proceso de alquilación, el catalizador se somete preferiblemente de forma intermitente a una etapa de regeneración poniéndose en contacto con una alimentación que contiene un hidrocarburo e hidrógeno, estando preferentemente realizada dicha regeneración al 90 % o menos, más preferiblemente al 60 % o menos, incluso más preferiblemente al 20 % o menos, y más preferiblemente al 10 % o menos del ciclo activo del catalizador. El ciclo activo del catalizador se define 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 del reactor que contiene catalizador, el 20 % del agente de alquilación abandona la sección de reactor que contiene catalizador sin convertirse, sin contar la isomerización dentro de la molécula.

La calidad del producto alquilado obtenido en el proceso de acuerdo con la invención se puede medir por su número de octano de investigación (RON). El RON es una medida de la clasificación antidetonante de la gasolina y/o los constituyentes de la gasolina. Cuanto más alto sea el RON, más favorable será la clasificación antidetonante de la gasolina. Dependiendo del tipo de motor de gasolina, en general, una mayor clasificación antidetonante es ventajosa cuando se trata del funcionamiento del motor. El producto obtenido en el proceso según la invención tiene preferiblemente un RON de 90 o superior, más preferiblemente de 92 o superior, mucho más preferiblemente 94 o superior. El RON se obtiene por determinación, por ejemplo, a través de cromatografía de gases, de los porcentajes en volumen de los diversos hidrocarburos del producto. Los porcentajes en volumen se multiplican por la contribución RON y se suman.

Los ejemplos de compuestos con un RON de 90 o superior son isopentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, trimetilbutano, 2,3-dimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,3-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano, 2,3,3-trimetilpentano y 2,2,5-trimetilhexano.

Un parámetro pertinente relacionado para la calidad del producto es la relación de la cantidad de trimetilpentanos formados (TMP) con respecto a la cantidad de dimetilhexanos formados (DMH). Los trimetil pentanos tienen un RON de aproximadamente 100-110. Los dimetil hexanos tienen un RON de aproximadamente 60-70. Por consiguiente, para obtener un alquilato con un alto índice de octano, se desea la relación TMP/DMH más alta posible. El proceso de acuerdo con la invención hace posible obtener un producto que tiene una relación TMP/DMH de al menos 2, preferiblemente de al menos 3, más preferiblemente de al menos 4.

Como se demostrará mediante los ejemplos a continuación, el al menos 1,5 % en peso de agua presente en el catalizador da como resultado un aumento de RON y en actividad de tal forma que permite el uso de temperaturas de reacción más bajas para obtener el mismo nivel de conversión.

FIGURAS

La figura 1 ilustra el RON en una conversión del 99,5 % y la temperatura de reacción requerida para obtener una conversión del 99,5 % en función de la LOI_{600} del catalizador durante la reacción.

La figura 2 muestra el RON y la conversión en función de la temperatura de reacción para catalizadores con una LOI_{600} de aproximadamente el 2 % en peso, preparado de diferentes maneras.

EJEMPLOS

Procedimiento de ensayo general

Se llenó un reactor de reciclado de lecho fijo, como se describe en el documento WO 9823560 que tenía un diámetro de 2 cm, con una mezcla 1:1 volumen/volumen de 38,6 gramos de extruidos de catalizador (en 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 del reactor se dispuso un termopar de 6 mm de diámetro. El reactor se lavó abundantemente con nitrógeno durante 30 minutos (21 NI/hora). A continuación, se ensayó el sistema para detectar fugas a presión elevada, después de lo cual se aumentó la presión hasta 21 bar y el nitrógeno se reemplazó por hidrógeno (21 NI/hora). La temperatura del reactor se elevó después a 275 °C a una velocidad de 1 °C/min y el catalizador se redujo a 275 °C. Después de 2 horas, la temperatura del reactor se redujo a la temperatura de reacción.

La corriente de hidrógeno se detuvo con la obtención de la temperatura de reacción. Se suministró isobutano al reactor a una velocidad de aproximadamente 4.000 gramos/hora. Aproximadamente el 95 - 98 % del isobutano se alimentó de nuevo al reactor. Aproximadamente 2 - 5 % se drenó para el análisis. Tal cantidad de isobutano se

suministró al reactor para asegurar una cantidad constante de líquido en el sistema. Cuando el sistema se había estabilizado, se le añadió una cantidad de cis-2-buteno tal que dio un cis-2-buteno-WHSV de 0,19 (calculado sobre el peso de zeolita en la muestra de catalizador). La velocidad global de flujo de líquido en el sistema se mantuvo a aproximadamente 4.000 g/h. La relación en peso de isobutano con respecto a cis-2-buteno en la entrada del reactor era de aproximadamente 750. La presión en el reactor ascendió a 21 bar.

Cada vez después de 1 hora de reacción, el catalizador se regeneró lavándose con isobutano durante 5 minutos, seguido de 50 minutos de regeneración, poniéndose en contacto con una solución del 1 % en moles de H₂ en isobutano, y lavándose después con isobutano durante 5 minutos más (tiempo total de lavado y regeneración 1 hora). 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 fue la misma.

Después de procesar como anteriormente durante 24 horas a la misma temperatura, se alcanzó un estado pseudo-estacionario. A continuación, se disminuyó la temperatura y se llevó a cabo el proceso como anteriormente durante 24 horas más. Por lo tanto, el rendimiento catalítico se midió a diversas temperaturas que van de más alta a más baja.

El rendimiento se caracterizó por la conversión de olefina por paso de reactor y el índice de octano de investigación (RON). El RON se determinó como se describe en las páginas 13 y 14 del documento WO 9823560, siendo la única excepción que la contribución RON de C9+ total (excluyendo 2,2,5-trimetilhexano) se estimó que era 84 en lugar de 90. El rendimiento de alquilato C5+ se define como la cantidad en peso de alquilato C5+ producido dividido por el peso total de olefina consumida.

La LOI del catalizador se midió midiendo la pérdida de peso del catalizador después de calentamiento durante dos horas a 600 °C.

Ejemplo 1

Se puso en contacto un catalizador calcinado que comprendía el 70 % en peso de zeolita USY, el 0,34 % en peso de platino y el 30 % en peso de alúmina con aire ambiente durante diferentes períodos de tiempo con el fin de aumentar la LOI₆₀₀ a diversos niveles que variaban del 1,7 al 10,1 % en peso.

Los catalizadores resultantes se redujeron a 275 °C de acuerdo con el procedimiento de ensayo general.

Los catalizadores reducidos se ensayaron en la alquilación de isobutano de acuerdo con el procedimiento de ensayo general, usando temperaturas de reacción de hasta 70°C.

Después de los ensayos, se descargó el reactor en una atmósfera inerte y se midió la LOI₆₀₀ del catalizador, corrigiendo así la pérdida de peso para la cantidad de coque en el catalizador. Se utilizó un analizador Leco® para medir el contenido de coque. Este aparato quema el coque y mide la cantidad de CO₂ formado. La LOI₆₀₀ corregida de este modo de los catalizadores varió de 1,7 a 5,0. Los experimentos establecieron que la LOI₆₀₀ no cambia significativamente durante la reacción de alquilación en las condiciones usadas. Por lo tanto, la LOI₆₀₀ medida después de la reacción se considera que es la LOI₆₀₀ durante la reacción de alquilación.

En otro experimento, el catalizador calcinado se redujo directamente de acuerdo con el procedimiento de ensayo general, pero a una temperatura de 285 °C durante 6 horas. Esta temperatura se alcanzó elevando la temperatura del reactor a una velocidad de 0,2 °C/min. El catalizador resultante era muy seco y tenía una LOI₆₀₀ significativamente por debajo del 1,5 % en peso. La medida exacta de la LOI₆₀₀ se evitó por la naturaleza higroscópica del catalizador seco.

El RON en una conversión del 99,5 % y la temperatura de reacción requerida para obtener una conversión del 99,5 % se representan frente a la LOI del catalizador en la figura 1. Para el catalizador seco (LOI₆₀₀ <1,5 % en peso), el RON en una conversión del 99,5 % fue de 95,5; la temperatura requerida para obtener una conversión del 99,5 % fue de 80 °C.

La figura 1 muestra claramente que cuanto mayor sea el contenido de agua del catalizador, mayor será el RON (es decir, mayor será la selectividad) y menor será la temperatura requerida para obtener una conversión del 99,5 % (es decir, mayor será la actividad).

Además, esta figura también muestra que hay un rendimiento óptimo en una LOI entre aproximadamente el 1,8 y el 4 % en peso.

Ejemplo 2

Se redujo un catalizador calcinado que comprendía el 70 % en peso de zeolita USY, el 0,34 % en peso de platino y el 30 % en peso de alúmina a 275 °C de la manera descrita en el procedimiento de ensayo general. A continuación, se descargó el catalizador del reactor en una atmósfera inerte, se separó del carborundo y se expuso al aire hasta que se recogió aproximadamente el 2 % en peso de agua.

El catalizador se introdujo de nuevo en el reactor, se lavó abundantemente con hidrógeno a 80 °C (temperatura a la cual no se perdió esencialmente agua del catalizador) y se investigó el rendimiento de la alquilación, de acuerdo con el procedimiento de ensayo general.

10

Se realizaron varios experimentos, cada uno a una temperatura diferente.

El RON y la conversión se representan en función de la temperatura de reacción en la figura 2.

15 Ejemplo 3

Se redujo un catalizador calcinado que comprendía el 70 % en peso de zeolita USY, el 0,34 % en peso de platino y el 30 % en peso de alúmina a 275 °C de la manera descrita en el procedimiento de ensayo general. A continuación, se descargó el catalizador del reactor en una atmósfera inerte, se separó del carborundo y se expuso al aire hasta que se recogió el 7,7 % en peso de agua.

El catalizador se introdujo de nuevo en el reactor y se redujo de nuevo a 275 °C de la manera descrita en el procedimiento de ensayo general. Esto dio como resultado una disminución de la LOI a aproximadamente el 2 % en peso. A continuación, se investigó el rendimiento de alquilación de acuerdo con el procedimiento de ensayo general.

25

Se realizaron varios experimentos, cada uno a una temperatura diferente.

El RON y la conversión se representan en función de la temperatura de reacción en la figura 2.

30 Ejemplo 4

Se puso en contacto un catalizador calcinado que comprendía el 70 % en peso de zeolita USY, el 0,34 % en peso de platino y el 30 % en peso de alúmina con aire ambiente para obtener una LOI₆₀₀ de aproximadamente el 4,1% en peso. El catalizador se redujo entonces y se ensayó de acuerdo con el procedimiento de ensayo general. La LOI₆₀₀ después de la reducción y antes de iniciar la reacción de alquilación ascendió aproximadamente al 2% en peso.

35

Se realizaron varios experimentos, cada uno a una temperatura diferente.

El RON y la conversión se representan en función de la temperatura de reacción en la figura 2.

40

A partir de la figura 2 se puede observar que la conversión más alta y el RON más alto se obtienen con un catalizador humedecido de acuerdo con el ejemplo 2, mientras que un catalizador humedecido de acuerdo con el ejemplo 4 muestra la actividad y el RON inferiores.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para alquilar una alimentación hidrocarbonada saturada que comprende isobutano que comprende poner en contacto la alimentación de hidrocarburo a alquilar con un agente de alquilación que comprende una olefina que tiene 2-6 átomos de carbono en presencia de un catalizador que comprende una zeolita de ácido sólido, platino como metal de hidrogenación, **caracterizado por que** el catalizador comprende el 1,5 - 6 % en peso de agua, medida como la pérdida por ignición a 600 °C.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende el 1,8 - 4 % en peso de agua.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el catalizador comprende el 2 - 3 % en peso de agua.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido sólido es una zeolita Y.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se prepara añadiendo agua a un catalizador seco que comprende ácido sólido y metal de hidrogenación antes del uso en el proceso de alquilación.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que se inicia el proceso de alquilación utilizando un catalizador que comprende menos del 1,5 % en peso de agua y en el que se añade agua al catalizador durante el proceso de alquilación.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que se añade agua al catalizador durante el proceso de alquilación exponiendo un catalizador regenerado a una atmósfera que contiene agua, o utilizando una atmósfera que contiene agua durante una etapa de regeneración.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la zeolita de ácido sólido es zeolita X o zeolita Y o zeolita USY.



