

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 104**

51 Int. Cl.:

B01J 29/068 (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01)
C10G 29/20 (2006.01)
C07C 2/58 (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)
B01J 29/12 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2015 PCT/EP2015/065481**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016 WO16005391**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2015 E 15741953 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3167026**

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

30 Prioridad:

07.07.2014 US 201462021433 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.12.2019

73 Titular/es:

**ALBEMARLE EUROPE SPRL. (100.0%)
Parc Scientifique de LLN, Rue du Bosquet 9
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**VAN BROEKHOVEN, EMANUEL HERMANUS;
VAN LOEVEZIJN, ARNOLD y
BAKKER, RICHARD HENDRIK MARC**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 735 104 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 ricas en cerio y un metal de hidrogenación

5

Antecedentes de la 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. La reacción es de interés porque hace posible la obtención de, a través de la alquilación de isoparafinas tales como isobutano con una olefina que contiene 2-6 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 reformando nafta o craqueando fracciones de petróleo más pesadas, el alquilato contiene pocos o ningún compuesto aromático u olefina, que ofrece mayores ventajas medioambientales.

10

15

20

25

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

35

Históricamente la actividad y estabilidad de los catalizadores de alquilación de ácidos sólidos han dejado mucho que desear aún en comparación con los procesos competitivos de alquilación de líquidos. Los desarrollos recientes en la alquilación de ácidos sólidos han incluido procesos de alquilación que emplean la regeneración fácil de catalizadores ácidos sólidos que contienen zeolita, como se desvela en el documento WO/9823560 (Patente de Estados Unidos N° 5.986.158), se mejoraron los procesos de producción de catalizadores ácidos sólidos según la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2007/0293390, procesos de hidratación del catalizador de alquilación según el documento WO 2005/075387, procesos continuos o semicontinuos de alquilación y regeneración según la patente de Estados Unidos N° 7.176.340, US 2002/198422 y EP 1485334, y catalizadores ácidos sólidos intercambiados de tierras raras (RE), como se enseña en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2008/0183025.

40

45

Otro intento histórico de crear un catalizador de alquilación de ácido sólido activo y estable incluye la Patente de Estados Unidos N° 3.851.004. La referencia '004 se relaciona con un proceso para la alquilación de hidrocarburos utilizando catalizadores que contienen zeolita y más particularmente con procesos de alquilación aromática o de isoparafina en los que la reacción está catalizada por un catalizador de tamiz molecular zeolítico en conjunción con un agente de hidrogenación de metales del grupo VIII. Sin embargo, la referencia '004 enseña específicamente que la adición de cationes de tierras raras no es esencial.

50

Otros intentos de la técnica anterior para crear un catalizador de alquilación de ácido sólido activo y estable incluyen la Patente de Estados Unidos N° 8.163.969, la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2010/0234661, US 4.300.015 A, US 2013/029832 A1, US 2013/180884 A1 y la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2011/0313227. Estos intentos anteriores desvelan tamices moleculares intercambiados con tierras raras (por ejemplo, zeolitas Y) en tales catalizadores de alquilación de ácidos sólidos.

La presente invención proporciona un proceso de alquilación mejorado que utiliza un catalizador ácido-sólido que comprende una tierra rara rica en cerio que contiene zeolita y un metal de hidrogenación.

55

Breve descripción de la invención

Se ha descubierto que el uso de tierras raras ricas en cerio que contienen tamices moleculares intercambiados (por ejemplo, zeolitas Y) en dichos catalizadores de alquilación de ácidos sólidos, en comparación con las tierras raras con bajo contenido de cerio proporcionó una mejor actividad de alquilación y estabilidad del catalizador.

60

La invención proporciona un proceso para la alquilación de hidrocarburos según la reivindicación 1, que comprende poner en contacto una alimentación de hidrocarburo saturado y una o más olefinas con un catalizador en condiciones del proceso de alquilación.

65

Estas y otras realizaciones más, las características y ventajas de la invención se harán aún más evidentes mediante la siguiente descripción detallada, incluyendo las figuras adjuntas y reclamaciones.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico de la conversión de olefinas en el tiempo

5 La Figura 2 es un gráfico de la producción de compuestos C9+ a lo largo del tiempo

La Figura 3 es un gráfico de la conversión de olefinas en el tiempo

10 La Figura 4 es un gráfico de la producción de compuestos C9+ a lo largo del tiempo

Descripción detallada de la invención

15 Todos los porcentajes en peso mencionados relacionados con la composición catalítica utilizada en el proceso de la invención se basan en catalizador seco (calentado a 600 °C durante 1 hora). El % en peso de tierras raras se calcula como óxidos de tierras raras sobre una base seca (600 °C, 1 hora)

20 El contenido de agua del catalizador varía de aproximadamente 1,5 % en peso a aproximadamente 6 % en peso, en una realización varía de aproximadamente 1,8 % en peso a aproximadamente 4 % en peso, y en otra realización varía de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 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 determinando la pérdida de agua al calentar el catalizador a 600 °C, incluidas dos horas a 600 °C (LOI 600).

25 El catalizador comprende además un metal de hidrogenación. Ejemplos de metales de hidrogenación adecuados son los metales de transición, tales como metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, y mezclas de los mismos. Entre estos, se prefieren los metales nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica. Platino, paladio, y sus mezclas son especialmente preferidos. 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 generalmente estará contenido en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2 % en peso del metal. En una realización varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 % en peso, calculado como metal y basado en el peso total del catalizador.

35 El catalizador comprende además un ácido sólido. Ejemplos de ácidos sólidos son zeolitas tales como zeolita beta, MCM-22, MCM-36, mordenita, faujasitas como las zeolitas X y las zeolitas Y, incluyendo zeolitas H-Y y zeolitas USY, ácidos sólidos no zeolíticos tales como sílice-alúmina, óxidos sulfatados tales como óxidos sulfatados de circonio, titanio o estaño, óxidos mixtos de circonio, molibdeno, tungsteno, fósforo, etc., y óxidos o arcillas de aluminio clorados. Los ácidos sólidos preferidos son las zeolitas, incluyendo mordenita, zeolita beta, faujasitas como las zeolitas X y las zeolitas Y, incluyendo zeolitas HY y zeolitas USY. También pueden emplearse las mezclas de ácidos sólidos. En una realización, el ácido sólido es una faujasita con un tamaño de celda unitaria (a_0) de 24,72 a aproximadamente 25,00 angstroms, en otra realización el ácido sólido es zeolita Y con un tamaño celular unitario de 24,34 - 24,72 angstroms, aunque en otra el ácido sólido es zeolita Y con un tamaño celular unitario de 24,42 - 24,56 angstroms. En otra realización más el ácido sólido es zeolita Y con un tamaño celular unitario de 24,56 - 24,72 angstroms.

45 El catalizador comprende tierras raras, es decir, un elemento elegido de la serie de lantánidos o combinaciones de tales elementos. En una realización, el componente ácido sólido del catalizador comprende de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 32 % en peso de tierras raras. En otra, el componente ácido sólido del catalizador comprende de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 9 % en peso de tierras raras. En otra más, el componente ácido sólido del catalizador comprende de aproximadamente 4 % en peso a aproximadamente 6 % en peso de tierras raras.

50 Además, al menos una porción del componente del elemento de tierras raras del catalizador debería ser cerio. La cantidad de cerio en el catalizador final debería ser más del 0,3 % en peso. Lo más preferentemente, El contenido de cerio debería ser al menos 0,5 %. El/los elemento/s de tierras raras pueden intercambiarse en el componente de ácido sólido por medios convencionales. En una realización, El elemento de tierras raras del componente ácido sólido es sustancialmente todo cerio. En otra realización, El elemento de tierras raras del componente ácido sólido es una mezcla de tierras raras rica en cerio. En esta mezcla, la cantidad de cerio debería ser más del 3 % en peso de la mezcla. Más preferentemente, el contenido de cerio debería ser más del 5 % en peso de la mezcla. Lo más preferentemente, El contenido de cerio debería ser al menos el 10 % de la mezcla. El balance de la mezcla de tierras raras comprendería sustancialmente uno o más elementos de otras tierras raras, es decir, un elemento elegido entre la serie lantánida, tal como lantano, o combinaciones de tales elementos.

65 En otras realizaciones, se añade cerio adicional al catalizador. Esto se realiza por impregnación y/o intercambio iónico de las partículas sólidas que contienen ácido. Por ejemplo, este proceso puede llevarse a cabo por impregnación de volumen de poro usando una solución de nitrato de cerio o cloruro de cerio y aproximadamente 95-115 % en peso, preferentemente 105 % en peso del nivel de saturación en comparación con el volumen de poro de agua del catalizador. Después, por calcinación a aproximadamente 380-550 °C, preferentemente 420-500 °C.

Preferentemente, el catalizador se seca, preferentemente a aproximadamente 110-150 °C, más preferentemente 120-130 °C, antes de la calcinación. Como alternativa, las partículas de catalizador pueden intercambiarse con la solución de cerio y secarse y calcinarse en condiciones similares a las utilizadas después de la impregnación. Preferentemente, el intercambio iónico y/o la impregnación con cerio se llevan a cabo antes de la adición del (los) metal (es) del grupo VIII al catalizador.

Durante el proceso de intercambio del componente ácido sólido, el sodio (Na⁺) se elimina del catalizador. En una realización 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).

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

El catalizador contiene preferentemente menos de 0,5 % en peso de halógenos. Más preferentemente el catalizador no contiene más que trazas de halógenos.

El volumen de poro para poros de menos de 100 nm de diámetro, así como el volumen total de poros de los catalizadores producidos se determinó mediante intrusión de mercurio (Hg) a base de la ecuación de Washburn

30

$$D = \frac{-A\gamma \cos \theta}{p}$$

siendo D el diámetro del poro, siendo p la presión aplicada durante la medición, siendo γ la tensión superficial, tomado a 480 dinas/cm, siendo θ el ángulo de contacto, tomado para ser 140°. En la presente medida, la presión se varió en un intervalo tal que la medición cubrió poros con un diámetro en el intervalo de 4,2 -8000 nm.

35

En una realización, el catalizador tiene un volumen de poro total de al menos aproximadamente 0,23 ml/g y en otra de al menos aproximadamente 0,25 ml/g. Más preferentemente, el volumen total de poros es de al menos 0,3 ml/g y lo más preferentemente de al menos 0,4 ml/g.

40

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

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 aproximadamente 5,0 mm, y en otra realización más en aproximadamente 3,0 mm.

45

Preferentemente, el catalizador consiste esencialmente en un metal de hidrogenación, un tamiz molecular intercambiado de tierras raras rico en cerio y, opcionalmente, un material de matriz. Más preferentemente, el catalizador consiste esencialmente en una o más faujasitas intercambiadas de tierras raras ricas en cerio, uno o más metales nobles del Grupo VIII, y uno o más materiales de matriz. Aún más preferentemente, el catalizador de la invención consiste esencialmente en uno o más compuestos de metales nobles del Grupo VIII, una o más zeolitas Y intercambiadas con tierras raras ricas en cerio, y una o más matrices que comprenden alúmina.

50

El catalizador puede ser preparado por procesos conocidos ahora por la industria, modificado para lograr las características de poro particulares de esta invención. Un proceso típico comprende las etapas sucesivas de

- 60
- (i) conformación, por ejemplo, extruir el constituyente ácido sólido, opcionalmente después mezclarlo con un material de matriz, para formar partículas,
 - (ii) calcinar las partículas resultantes, y
 - (iii) incorporando el metal de hidrogenación en las partículas calcinadas por, por ejemplo, impregnando las partículas con una solución de un componente de metal de hidrogenación y/o mediante intercambio iónico (competitivo).

Como alternativa, el catalizador se puede, por ejemplo, preparar mediante un proceso que comprende las etapas sucesivas de

- 5 (i) incorporar el metal de hidrogenación en el constituyente ácido sólido o en una mezcla del constituyente ácido sólido y el material de la matriz,
- (ii) conformación, por ejemplo, extruir el material resultante para formar partículas, y
- (iii) calcinar las partículas resultantes.

10 Con respecto a la preparación del catalizador, los procedimientos descritos en US 2008183025 también se pueden seguir. Para obtener las características de porosidad particulares de la presente invención, es particularmente útil llevar a cabo el paso de extrusión con cuidado. Por tanto, es particularmente útil llevar a cabo la extrusión de la siguiente manera:

- 15 1) mezclar el material de la matriz (por ejemplo, polvo de alúmina precipitado), tamiz molecular de intercambio de tierras raras (por ejemplo, zeolita), agua, ácido nítrico y un pequeño porcentaje de una ayuda de extrusión (por ejemplo, metilcelulosa) para formar una mezcla,
- 2) alimentar esta mezcla a un extrusor, y
- 20 3) dependiendo de la inspección visual del producto de extrusión resultante, añadir un poco de agua extra durante la extrusión.

Al llevar a cabo este procedimiento experimentalmente para obtener catalizadores que se pueden usar en el proceso de la invención, se observó que el contenido de agua (LOI 600) de la mezcla de extrusión final era del orden de 45 a 55 % en peso. En el orden de 0,05 a 0,25 equivalentes (en relación con el polvo de alúmina) se agregó ácido nítrico. El contenido de zeolita de los productos extruidos fue del orden de 65 a 85 % en peso y la matriz de equilibrio y el metal de hidrogenación (0,05 a 0,5 % en peso de Pt), calculado en base seca (600 °C, 1 hora). Los expertos en la materia pueden apreciar ahora que el contenido exacto de agua y la adición de ácido requeridos para obtener los extruidos con las propiedades deseadas (incluida la resistencia física, como la resistencia al aplastamiento lateral y la resistencia al aplastamiento en masa) dependen del contenido del tamiz molecular y de las propiedades específicas del material de matriz usado. Esto generalmente se encuentra en experimentos de prueba y error después de que se hayan determinado los materiales del componente de partida. La longitud de partícula promedio varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 mm, el diámetro de partícula varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 mm, y la resistencia a la trituración varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 lb/mm.

35 El catalizador es particularmente adecuado para la alquilación de hidrocarburos saturados. Como se ha indicado anteriormente, esto comprende la reacción de un hidrocarburo saturado con una olefina o un precursor de olefina en presencia del catalizador de la invención para dar hidrocarburos saturados altamente ramificados con un peso molecular mayor.

40 El hidrocarburo a alquilar en el proceso de alquilación es un hidrocarburo saturado ramificado como un isoalcano que tiene 4-10 átomos de carbono. Los ejemplos son isobutano, isopentano, isohexano o mezclas de los mismos. El agente de alquilación es una olefina o mezcla de olefinas que tiene 2-10 átomos de carbono. En una realización, el proceso de alquilación consiste en la alquilación de isobutano con butenos.

45 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 dicho caso, el proceso de la invención puede llevarse a cabo en cada lecho o reactor separado.

50 Como se ha mencionado anteriormente, el agua puede añadirse durante el proceso con el fin de aumentar el contenido de agua 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 contenido de agua ha disminuido durante el procesamiento (es decir, durante la reacción de alquilación y/o regeneración).

60 El catalizador usado en el proceso según la invención se prepara mediante al ajuste del contenido de agua. Por ejemplo, el constituyente 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 aproximadamente 200 a aproximadamente 500 °C en un gas reductor tal como hidrógeno. En otra realización, el catalizador se reduce a una

temperatura en el intervalo de aproximadamente 250 a aproximadamente 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 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 de secar el catalizador en un gas seco no reductor (como el nitrógeno, helio, aire, y similares).

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 a continuación como los métodos 1, 2 y 3.

El Método 1 implica el aumento del contenido de agua 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 el contenido de agua deseado, exposición de un catalizador no reducido a agua hasta que se logra un contenido de agua por encima del nivel deseado, seguido de la reducción del catalizador, disminuyendo así el contenido de agua al nivel deseado, exposición de un catalizador reducido a agua hasta que se logra un contenido de agua por encima del nivel deseado, seguido del tratamiento del catalizador en una atmósfera inerte o reductora, disminuyendo de este modo el contenido de agua hasta el nivel deseado, y reduciendo el catalizador en una atmósfera que contiene hidrógeno y agua.

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

El Método 3 implica la adición de agua *in situ* mediante el inicio del proceso de alquilación con un catalizador que tiene un contenido de agua 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 regeneración del catalizador en una atmósfera que contiene agua y/o mediante la exposición del catalizador regenerado a una atmósfera que contiene agua.

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

Las condiciones de proceso adecuadas son conocidas por el experto en la materia. Preferentemente, se aplica un 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	1 - 100	5:1 - 5.000:1
Más preferido	20 - 150	5 - 40	50:1 - 1.000:1
Lo más preferido	65 - 95	15 - 30	150:1 - 750:1

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, que se incorpora en el presente documento en su totalidad por referencia. 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 en 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, que se incorpora en el presente documento en su totalidad por referencia. Durante el proceso de alquilación, el catalizador se somete de manera intermitente a una etapa de regeneración mediante contacto con una alimentación que contiene un hidrocarburo e hidrógeno, llevándose a cabo dicha regeneración a aproximadamente 90 % o menos del ciclo activo del catalizador en una realización, 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 del reactor que contiene el catalizador sin convertirse, sin contar la isomerización dentro de la molécula,

En una realización, la preparación de un catalizador adecuado para uso en el proceso de la presente invención puede comprender las etapas de: a) calcinación de partículas sólidas que contienen ácido a una temperatura en el

intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 575 °C; b) incorporar un metal noble del Grupo VIII en las partículas calcinadas para formar partículas que contienen metales nobles; y c) calcinar las partículas que contienen metales nobles a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 350 a aproximadamente 600 °C. Alternativamente, después de a), se puede añadir cerio adicional al catalizador mediante intercambio iónico y/o impregnación, seguido de secado y/o calcinación. Posteriormente, se añade el metal noble.

El rendimiento de las reacciones de alquilación de catalizadores puede mejorarse aún más si las etapas de calcinación antes y después de la incorporación de cerio y después de la incorporación del componente de hidrogenación se llevan a cabo 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 aproximadamente 400 a aproximadamente 575 °C, en otra realización en el intervalo de aproximadamente 450 a aproximadamente 550 °C, y en otra realización más en el intervalo de aproximadamente 460 a aproximadamente 500 °C. La velocidad de calentamiento varía de 0,1 a aproximadamente 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 de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 horas, y en una realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 horas, y en otra realización de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 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 aproximadamente 110 a aproximadamente 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.

Un metal noble del Grupo VIII 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 iones de metal noble del Grupo VIII y/o sus complejos y (opcionalmente) iones de NH₄⁺. En otra realización, los metales nobles del Grupo VIII son platino, paladio, y combinaciones de los mismos. En otra realización más, al menos uno de los metales nobles del Grupo VIII es platino. Las sales de metales nobles del Grupo VIII 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 350-600 °C en la etapa c). En una realización, las partículas se calcinan de aproximadamente 400 a aproximadamente 550 °C, y en otra de aproximadamente 450 a aproximadamente 500 °C. Esta temperatura se puede lograr mediante el calentamiento de las partículas de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 °C/min hasta el valor final deseado entre aproximadamente 350 y aproximadamente 600 °C. En una realización, se calientan entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 50 °C/min, en otra entre aproximadamente 1 y aproximadamente 30 °C/min. La calcinación se realiza de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 horas, y en una realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 horas, y en otra de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 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 aproximadamente 200 a aproximadamente 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 aproximadamente 250 a aproximadamente 350 °C, en un gas reductor tal como hidrógeno.

El uso del catalizador en el proceso de alquilación anterior da como resultado una alta conversión de olefina (cantidad de olefina en la alimentación que se convierte en la reacción), un alto rendimiento de alquilato C₅⁺ (cantidad en peso de alquilato C₅⁺ producido dividido por el peso total de olefina consumida) y un alto índice de octano, mientras que la cantidad de subproductos C₉⁺ no deseados se puede restringir y la estabilidad del catalizador se puede mejorar. Para detalles con respecto a estos parámetros, se hace referencia al documento WO 9823560.

Los siguientes ejemplos se presentan con fines ilustrativos y no pretenden imponer limitaciones en el alcance de esta invención.

Ejemplos

Ensayo No. 1: En primer lugar, se hizo un catalizador comparativo de "bajo Ce". De acuerdo con los procedimientos descritos en los documentos US 2011/0313227 y US 8.163.969, se preparó una zeolita con aproximadamente 4 %

en peso de una mezcla de tierras raras (RE) de "bajo Ce". Después de la extrusión de aproximadamente 75 % en peso de esta zeolita usando una matriz de alúmina e impregnación con Pt de acuerdo con los procedimientos descritos en US 2011/0313227, el catalizador final contenía aproximadamente 0,1 % en peso de Ce, 2,8 % en peso de RE total y 0,2 % en peso de Pt

5 Este catalizador llamado "bajo Ce" se probó de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento US 2011/0313227 y se comparó con los catalizadores de la invención.

10 A continuación, se fabricó un catalizador de la invención con zeolita de mayor contenido de Ce (Ce sobre zeolita). De acuerdo con los procedimientos descritos en los documentos US 2011/0313227 y US 8.163.969, se preparó una zeolita con aproximadamente 4 % en peso de una mezcla de tierras raras de "alto Ce". Después de la extrusión de aproximadamente 75 % en peso de esta zeolita usando una matriz de alúmina e impregnación con Pt de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento US 2011/0313227, el catalizador final contenía aproximadamente 0,5 % en peso de Ce, 3 % en peso de RE total y 0,2 % en peso de Pt. Este catalizador llamado "Ce sobre zeolita" se probó de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento US 2011/0313227 y se comparó con el catalizador comparativo de "Ce bajo".

20 En tercer lugar, se fabricó un catalizador de la invención con Ce adicional impregnado. Una muestra de los extruidos de catalizador de "bajo Ce" del ejemplo comparativo tomada antes de la impregnación de Pt se impregnó con una cantidad adicional de Ce para aumentar el contenido de Ce de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 0,5 % en peso. La impregnación del volumen de poro se llevó a cabo utilizando una solución de nitrato de Ce y un nivel de saturación de aproximadamente 105 % en peso en comparación con el volumen de poro de agua del catalizador. El catalizador impregnado de Ce se secó y calcinó usando procedimientos similares a los descritos en el documento US 2011/0313227 para la impregnación de Pt. Después de eso, el Pt se impregnó también de acuerdo con procedimientos similares a los descritos en el documento US 2011/0313227. El catalizador final contenía aproximadamente 0,5 % en peso de Ce y aproximadamente 0,2 % en peso de Pt.

25 Este catalizador llamado "impregnado de Ce" se probó de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento US 2011/0313227 y se comparó con el catalizador comparativo de Ce "bajo".

30 **Ensayo N.º 2:** De acuerdo con los procedimientos descritos en el documento US 2011/031322 se preparó una zeolita con aproximadamente 5 % en peso de una mezcla de tierras raras de "alto Ce". Después de la extrusión de aproximadamente 75 % en peso de esta zeolita usando una matriz de alúmina e impregnación con Pt de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento US 2011/0313227, el catalizador final contenía aproximadamente 1 % en peso de Ce, 3,8 % en peso total de RE y 0,2 % en peso de Pt. Se hizo un segundo catalizador ejemplar de manera similar y se preparó con 2 % en peso de Ce, 3,8 % en peso de RE total y 0,2 % en peso de Pt. Finalmente, se fabricó un tercer catalizador ejemplar usando métodos similares y se preparó solamente con 4,8 % en peso de Ce.

40 Los catalizadores de alquilación probados tanto en el Ensayo No. 1 como en el Ensayo No. 2 tenían las siguientes composiciones y propiedades: de aproximadamente 60 a aproximadamente 75 % de la zeolita descrita anteriormente, de aproximadamente 25 % a aproximadamente 40 % de alúmina, de aproximadamente 0,2 % en peso de Pt a aproximadamente 0,5 % de platino, la longitud de partícula promedio varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 mm, la relación longitud/diámetro promedio varía de 1 a 12, el diámetro de partícula varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 mm, y la resistencia a la trituración varía de 1 a 10 lbs/mm.

Procedimiento de ensayo general:

50 Un reactor de reciclaje de lecho fijo como se describe en el documento WO 9823560, que se incorpora en el presente documento a modo de referencia en su totalidad, con un diámetro de 2 cm se llenó con una mezcla 1:1 volumen/volumen de 38,6 gramos de extruidos de catalizador (en base seca, LOI600) 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 NI/h). A continuación, el sistema fue probado para detectar fugas a presión elevada, después de lo cual la presión se ajustó a 21 bar y el flujo de nitrógeno a 21 NI/hora. La temperatura del 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.

60 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 NI/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.

65 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 un contenido de agua del catalizador de aproximadamente 2-4 % en peso (definido como la pérdida de agua del catalizador después de calentamiento durante dos horas a 600 °C).

- La corriente de hidrógeno se detuvo con la obtención de la temperatura de reacción. Se suministraron isobutano que contiene aproximadamente 4 % en peso de alquilato (añadido para acelerar la velocidad de desactivación, la composición del alquilato añadido es similar al alquilato producido mediante el proceso en las condiciones descritas) y aproximadamente 1 % en moles de hidrógeno disuelto al reactor a una velocidad de aproximadamente 4,0 kg/hora.
- 5 Aproximadamente el 95-98 % de la mezcla de isobutano/alquilato se alimentó de nuevo al reactor. Aproximadamente el 2-5 % se drenó para el análisis. Tal cantidad de mezcla de isobutano/alquilato 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 como para dar un cis-2-buteno-WHSV de 0,16. 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 del reactor era aproximadamente 600 - 700. La presión en el reactor ascendió a aproximadamente 21 bar. La concentración de alquilato total del flujo de reciclado de hidrocarburo (del alquilato añadido y producido) se mantuvo a aproximadamente el 8-9 % en peso durante el ensayo mediante el control del flujo de drenaje para análisis.
- 10
- 15 Cada vez, después de 1 hora de reacción, el catalizador se regeneró mediante lavado con mezcla de isobutano/alquilato 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/alquilato, y después mediante lavado con mezcla de isobutano/alquilato 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.
- 20
- La temperatura durante las etapas de lavado, la etapa de regeneración, y la etapa de reacción era la misma.
- El proceso se realizó tal como se ha descrito anteriormente y el rendimiento catalítico se midió como una función de tiempo. El rendimiento se caracterizó por la conversión de olefinas por paso de reactor. 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.
- 25
- Los resultados obtenidos con los diversos catalizadores del Ensayo No. 1 se presentan en las Figuras 1 y 2. La Figura 1 muestra la conversión de olefinas frente al tiempo de ejecución. La Figura 2 muestra los compuestos C₉+ (pesados) frente al tiempo de ejecución.
- 30
- Los resultados obtenidos con los diversos catalizadores del Ensayo No. 2 se presentan en las Figuras 3 y 4. A partir de estos resultados, se puede concluir que las muestras con más de 0,5 % en peso de Ce dan resultados similares

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para alquilar hidrocarburos en donde se hace reaccionar un compuesto orgánico alquilable con un agente de alquilación para formar un alquilato en presencia de un catalizador con el catalizador estando sometido intermitentemente a una etapa de regeneración poniéndose en contacto con una alimentación que contiene un hidrocarburo saturado e hidrógeno, realizándose 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 del reactor que contiene el catalizador sin convertirse, sin contar la isomerización dentro de la molécula, en donde dicho catalizador comprende una función de hidrogenación, un constituyente ácido sólido y uno o más elementos de tierras raras, comprendiendo dichos uno o más elementos de tierras raras al menos el 0,3 % en peso de cerio calculado como fracción del peso total del catalizador.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los uno o más elementos de tierras raras comprenden al menos el 0,5 % en peso de cerio calculado como fracción del peso total del catalizador.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los uno o más elementos de tierras raras están comprendidos por cerio y lantano.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el cerio se añade al catalizador y/o al constituyente ácido sólido por impregnación o por intercambio iónico o una combinación de los dos.
5. El proceso de la reivindicación 1 en donde el compuesto orgánico alquilable comprende una isoparafina o mezcla de isoparafinas y el agente de alquilación comprende alquenos C3-C5 o mezcla de alquenos C3-C5, preferentemente en donde el agente de alquilación es n-buteno o una mezcla de butenos, o en donde el compuesto orgánico alquilable es isobutano o en donde el proceso de alquilación es la alquilación de isobuteno con butenos.
6. El proceso de la reivindicación 1 en donde el catalizador comprende una función de hidrogenación en un vehículo que comprende el 2-98 % en peso, preferentemente 20-80 % en peso, incluso más preferentemente 20-50 % en peso de material de matriz y el resto de constituyente ácido sólido, en donde el material de matriz comprende preferentemente alúmina.
7. El proceso de la reivindicación 1 en donde el constituyente ácido sólido es una faujasita o zeolita beta, preferentemente en donde el constituyente ácido sólido es una zeolita Y, incluso más preferentemente en donde el constituyente ácido sólido es una zeolita V preparada mediante
- a) un proceso que comprende las etapas de: preparar una zeolita de sodio, intercambio iónico de la zeolita de sodio con NH_4^+
- y/o iones de tierras raras para reducir el Na_2O al 3-6 % en peso, vaporizar la zeolita de 400 a 500 °C de manera que ao varíe de 24,56 a 24,72 Å, intercambio iónico con iones NH_4^+ para reducir el Na_2O a menos del 1,5 % en peso, y secado; o
- b) un proceso que comprende las etapas de: preparar una zeolita de sodio, intercambio iónico de la zeolita de sodio con NH_4^+
- y/o iones de tierras raras para reducir el Na_2O al 3,5-4,5 % en peso, vaporizar la zeolita de 400 a 500 °C de manera que ao varíe de 24,58 a 24,68 Å, intercambio iónico con iones NH_4^+ para reducir el Na_2O a menos del 1,0 % en peso, y secado, proceso en el que la función de hidrogenación es preferentemente platino, paladio, o una mezcla de los mismos; o
- c) un proceso que comprende las etapas de: preparar una zeolita de sodio, intercambio iónico de la zeolita de sodio con NH_4^+
- y/o iones de tierras raras para reducir el Na_2O al 3,5-4,5 % en peso, vaporizar la zeolita de 400 a 500 °C de manera que ao varíe de 24,60 a 24,66 Å, intercambio iónico con iones NH_4^+ para reducir el Na_2O a menos del 0,7 % en peso, y secado.
8. El proceso de la reivindicación 1 en donde el catalizador se prepara mediante a) calcinación de partículas que contienen ácido sólido a una temperatura en el intervalo de 400-575 °C, preferentemente en el intervalo de 450-550 °C, más preferentemente en el intervalo de 460-500 °C, b) incorporación de un metal noble del Grupo VIII en las partículas calcinadas para formar partículas que contienen metales nobles, y c) calcinación de las partículas que contienen metales nobles a una temperatura en el intervalo de 350-600 °C, preferentemente en el intervalo de 400-550 °C, más preferentemente en el intervalo de 450-500 °C, en donde el ácido sólido es preferentemente una zeolita seleccionada del grupo que consiste en zeolita beta y faujasitas.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el catalizador comprende además del 1,5 al 6 % en peso, preferentemente del 1,8 al 4 % en peso de agua (LOI600), más preferentemente del 2 al 3 % en peso de agua (LOI600); y en donde el ácido sólido es preferentemente una faujasita o zeolita beta; y/o en donde el ácido sólido es preferentemente zeolita Y, en particular en donde el metal de hidrogenación es un metal noble del Grupo VIII.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en donde 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, y/o en donde el proceso de alquilación se inicia utilizando un catalizador que comprende menos de aproximadamente el 1,5 % en peso de agua y en donde se añade agua al catalizador durante el proceso de alquilación.
- 5

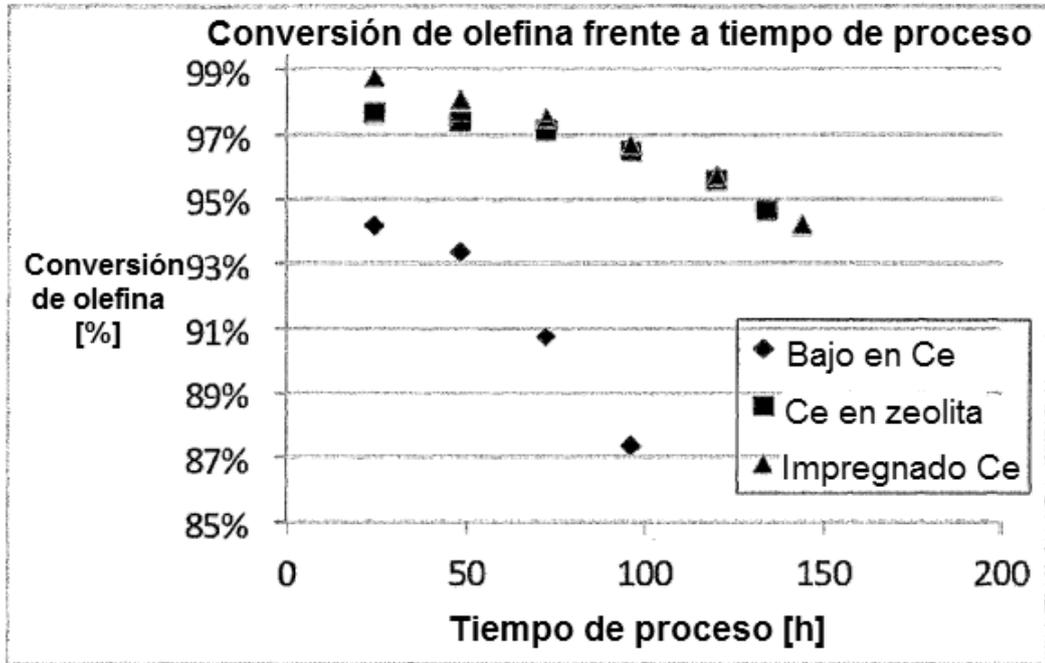


FIGURA 1

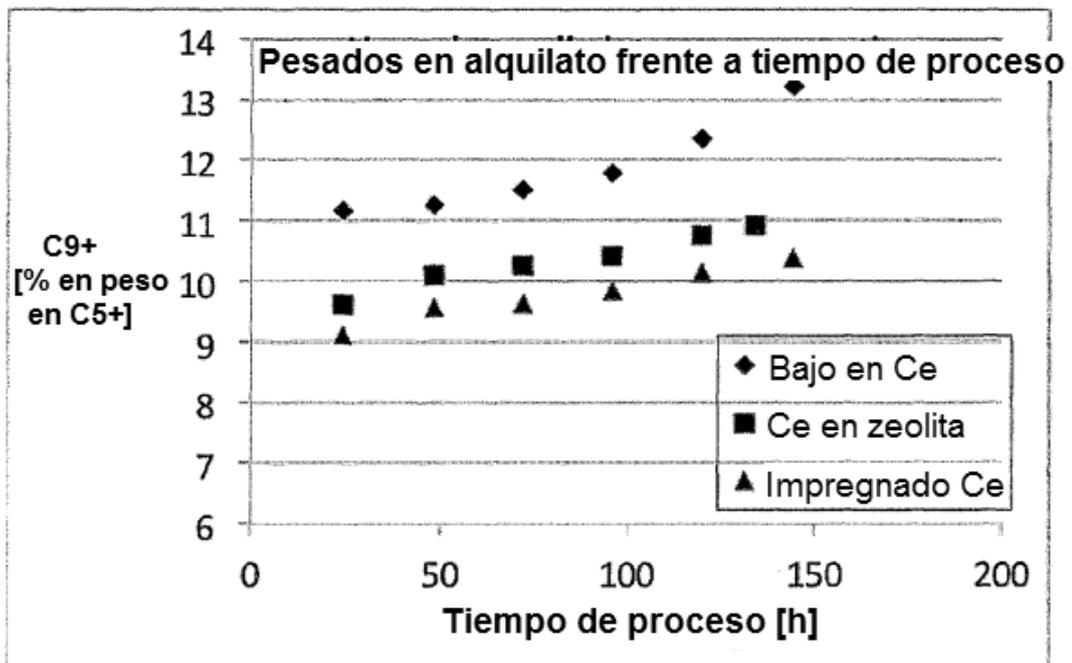


FIGURA 2

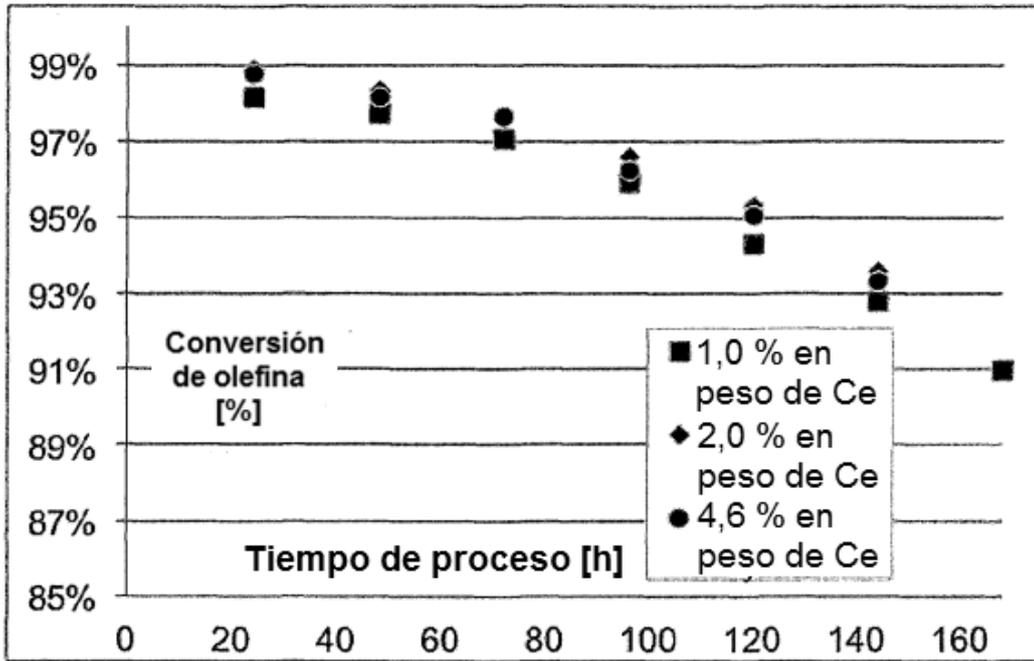


FIGURA 3

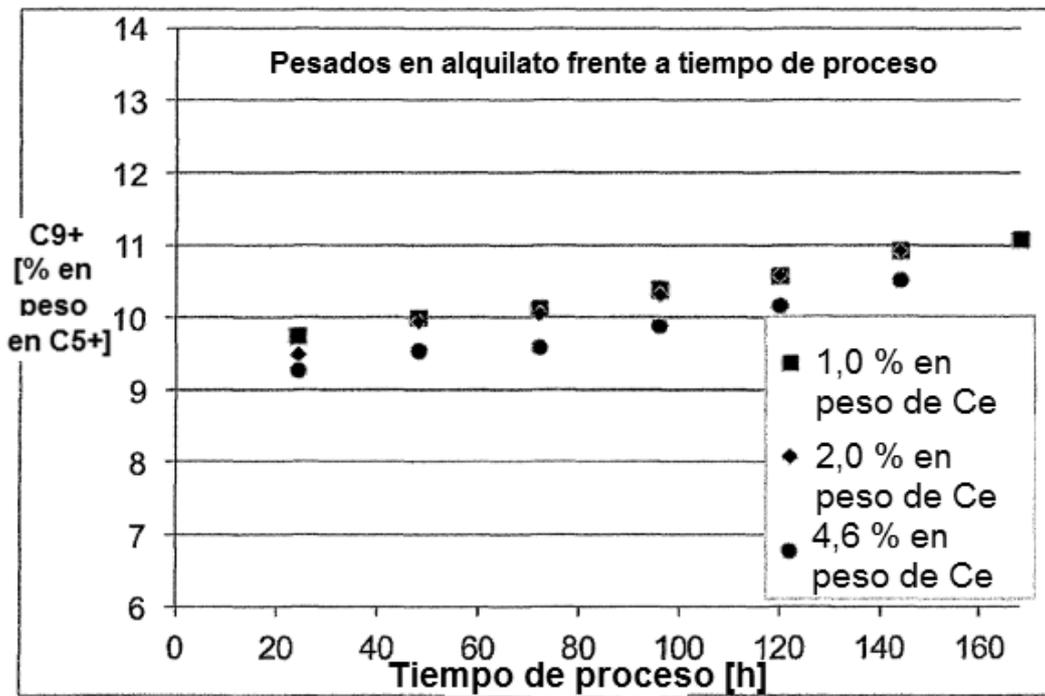


FIGURA 4