

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 018**

51 Int. Cl.:

**B01J 38/02** (2006.01)  
**B01J 37/08** (2006.01)  
**B01J 37/06** (2006.01)  
**B01J 29/08** (2006.01)  
**B01J 29/70** (2006.01)  
**C10G 29/20** (2006.01)  
**C07C 2/58** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2016 PCT/US2016/038827**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16210006**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2016 E 16738264 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3310480**

54 Título: **Alquilación catalizada mejorada, catalizadores de alquilación, y métodos de fabricación de catalizadores de alquilación**

30 Prioridad:

**22.06.2015 US 201562183037 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.03.2021**

73 Titular/es:

**EXELUS, INC. (100.0%)  
264 Passaic Avenue  
Fairfield, New Jersey 07004, US**

72 Inventor/es:

**MUKHERJEE, MITRAJIT;  
GAUTHIER, ERIC DANIEL y  
COLEY, KELLYANN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 816 018 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

Alquilación catalizada mejorada, catalizadores de alquilación, y métodos de fabricación de catalizadores de alquilación

## Introducción

5 El término "alquilato" se refiere al producto de reacción de isobutano con olefinas. El alquilato de alto octano es la corriente de mezcla de gasolina más limpia producida en una refinería. El alquilato es un componente de combustible limpio ideal debido a que la polución del alquilato es baja y el alquilato tiene baja toxicidad. El alquilato se ha mezclado en la gasolina durante décadas para mejorar el octano y así las propiedades antidetonantes de la gasolina. Sigue aumentando la importancia del alquilato para las empresas refinadoras. Constituye  
10 aproximadamente el 13%, o más de 12 millones de barriles por día, del actual combustible norteamericano. Para la empresa refinadora que se esfuerza por cumplir las especificaciones de combustible de motor más estrictas que se exigen en todo el mundo en expansión, la inversión en la capacidad de alquilación puede conducir a una flexibilidad mejorada de la refinería y rentabilidad. El alquilato se fabrica actualmente usando catalizadores ácidos líquidos. Las empresas refinadoras normalmente usan o ácido fluorhídrico (HF), que puede ser mortal si se derrama, o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que también es potencialmente perjudicial y cada vez es más caro de reciclar.

En una reacción de alquilación, se hacen reaccionar olefinas ligeras con isoparafinas (normalmente isobutano) en presencia de un catalizador ácido fuerte. La alquilación de isobutano con olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>s</sub> implica una serie de reacciones consecutivas y simultáneas que ocurren mediante productos intermedios de carbocatión. La primera  
20 etapa es la adición de un protón al isobutano para formar un catión terc-butilo, o t-butilo. El catión t-butilo se añade entonces a una olefina para dar el carbocatión C<sub>s</sub> correspondiente. Estos carbocationes C<sub>s</sub> pueden isomerizar por transferencia de hidruro y desplazamientos de metilo para formar cationes más estables. Entonces, los cationes C<sub>s</sub> se someten a una rápida transferencia de hidruro con isobutano, para formar la molécula de iso-octano deseada, y el catión t-butilo se regenera para perpetuar la secuencia en cadena.

Desafortunadamente, estas no son las únicas reacciones que ocurren durante la alquilación. Existen varias reacciones secundarias que, en general, tienden a reducir la calidad del alquilato. La polimerización resulta de la adición de una segunda olefina al catión C<sub>s</sub><sup>+</sup> formado en la reacción primaria, formando así cationes con más de 8 átomos de carbono, tales como cationes C<sub>12</sub><sup>+</sup>. El catión C<sub>12</sub><sup>+</sup> puede continuar reaccionando con una olefina para formar un catión más grande. Se cree, en general, que la adición sucesiva de olefinas a carbocationes, o la polimerización de olefinas, es la vía primaria para la desactivación del catalizador. La reacción de adición de olefina  
30 se denomina algunas veces una etapa de polimerización, mientras que la reacción de transferencia de hidruro se indica como la principal reacción de alquilación. La reacción de polimerización da como resultado la formación de "coque". Las moléculas de alquilato más pesadas pueden entonces romperse sobre los sitios ácidos para formar hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> más ligeros. Como resultado, el alquilato consiste en moléculas parafínicas de iso-pentano ligero (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) a hidrocarburos más pesados (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> y mayores).

35 Se han investigado durante casi 30 años catalizadores ácidos sólidos como alternativas a los catalizadores líquidos. Algunos de estos catalizadores incluyen AlCl<sub>3</sub>; compuestos de platino; heteropolíácidos, tales como tungstatos; y ácidos líquidos inmovilizados sobre sílice, polímeros, u otros soportes sólidos. También se han usado zeolitas naturales o artificiales. Los catalizadores ácidos sólidos se pueden adaptar para mejorar selectividad y reducir los costes de producción, pero tienden a desactivarse rápidamente en las condiciones de la reacción de alquilación mediante dos mecanismos: 1) Formación de "coque" sobre sitios activos de la reacción de polimerización de olefinas y 2) taponamiento de la boca del poro por moléculas de alquilato pesado. Los hidrocarburos pesados tienden a taponar la estructura de poros de los catalizadores sólidos, reduciendo así el acceso a los sitios ácidos.

45 Ha existido un gran interés en desarrollar catalizadores de alquilación ácidos sólidos mejorados. Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa No. 1- 245853, las patentes de EE. UU. N° 3.962.133 y 4.116.880, y las patentes del Reino Unido N° 1.432.720 y 1.389.237, desvelan catalizadores de superácido mejorados de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; las patentes de EE. UU. N° 5.220.095, 5.731.256, 5.489.729, 5.364.976, 5.288.685 y la solicitud de patente europea N° 714.871A desvelan catalizadores de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H/sílice; las patentes de EE. UU. N° 5.391.527 y 5.739.074 desvelan catalizadores de Pt-AlCl<sub>3</sub>-KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; las patentes de EE. UU. N° 5.157.196, 5.190.904, 5.346.676, 5.221.777, 5.120.897, 5.245.101, 5.012.033, 5.157.197, y la solicitud PCT publicada N° WO 95/126.815, etc., desvelan catalizadores de ácido de Lewis, tales como SbF<sub>5</sub>, BF<sub>3</sub> y AlCl<sub>3</sub>; las patentes de EE. UU. N° 5.324.881 y 5.475.178 desvelan catalizadores de heteropolíácido soportados; las patentes de EE. UU. N° 3.917.738 y 4.384.161 desvelan catalizadores de tamiz molecular. Sin embargo, a pesar de los continuos esfuerzos durante 50 años, todavía existe una necesidad sin cumplir de un catalizador ácido sólido de alquilación mejorado, estable y económico.

55 Los catalizadores ácidos sólidos, tales como los catalizadores de zeolita que tienen una pluralidad de H<sup>+</sup>, o sitios ácidos, que son menos tóxicos y menos peligrosos; sin embargo, dichos catalizadores tienen menos H<sup>+</sup>, o sitios ácidos, que los catalizadores ácidos líquidos, y solo una porción de dichos sitios ácidos son lo suficientemente fuertes para catalizar las reacciones de alquilación. Fundamentalmente diferentes de los ácidos líquidos, las zeolitas tienen diferentes poblaciones de sitios que se diferencian sustancialmente en su naturaleza (ácidos de Brønsted frente a ácidos de Lewis) y potencia. Dependiendo del tipo de zeolita, su contenido de aluminio y el procedimiento de

intercambio, están presentes sitios de ácido de Brønsted y de Lewis que tienen un amplio intervalo de potencia y concentración. Las zeolitas presentan una concentración de protones considerablemente más baja (sitio ácido) que los ácidos líquidos. Por ejemplo, 1 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contiene 20x10<sup>-3</sup> moles de protones, mientras que 1 g de zeolita HY, con una relación Si/Al de cinco, no contiene más de 1x10<sup>-3</sup> moles de protones de los que 20-30% son lo suficientemente fuertes para catalizar la reacción de alquilación. Como resultado, la vida útil de un catalizador ácido sólido es normalmente 2 órdenes de magnitud más corta que la de un catalizador ácido líquido, que dificulta el desarrollo de tecnologías de alquilación de parafina comercialmente viables que usan catalizadores ácidos sólidos.

Se han descrito métodos de preparación de catalizadores de zeolita que tienen características mejoradas para la alquilación por Lercher et al. en la patente de EE. UU. N° 7.459.412. Los catalizadores descritos en esta patente contienen una zeolita cristalina con una relación molar entre sílice (SiO<sub>2</sub>) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) inferior a 10, y un contenido de metal alcalino de 0,2% en peso o menos. En los ejemplos, Lercher et al. trataron una zeolita X comercial con nitrato de lantano, y luego nitrato de amonio, y la calcinaron a 450 °C en aire circulante dando como resultado el catalizador de zeolita de bajo contenido de metal alcalino. Lercher et al. informaron que el catalizador debía tener la concentración más alta posible de centros de ácido de Brønsted y una baja concentración de centros de ácido fuerte de Lewis. Los centros de ácido de Lewis son catalíticamente inactivos, pero se unen a olefinas que aceleran la oligomerización y desactivación del catalizador. Lercher et al. informan que los centros de ácido de Lewis surgen de cationes aluminio que son liberados de la red cristalina durante la etapa de calcinación.

Los métodos del estado de la técnica que no combinan los tratamientos de tierras raras con desamoniación han descrito temperaturas de desamoniación de al menos 500 °C. Véanse las patentes de EE. UU. N° 3.893.942, 3.851.004 y 5.986.158.

La liberación de aluminio de la red cristalina de la zeolita se conoce como desaluminación y ocurre a temperatura elevada en presencia de vapor de agua. Por ejemplo, Lutz et al. en "Investigations of the Mechanism of Dealumination of Zeolite Y by Steam: Tuned Mesopore Formation Versus the Si/Al Ratio", en Proceedings of the 14th Int'l Zeolite Conf., pp. 25-30 (2004) informaron sobre la desaluminación de la zeolita Y a 1 bar de vapor de agua a 500 °C, 600 °C y 700 °C que muestra tasas crecientes de desaluminación al aumentar la temperatura.

Dalla Costa et al. en "Isobutane alkylation with solid acid catalysts based on beta zeolite", Appl. Catal. A, pp 144-152 (2010) describen que la alquilación de isobutano llevada a cabo sobre zeolita Y a una relación molar de isobutano/olefinas C4 de 15 da como resultado la rápida desactivación. Los autores informan que la zeolita Y es el catalizador en el que se depositó la mayor cantidad de coque.

### 30 Compendio de la invención

La invención comprende el método de alquilación de isobutano de la reivindicación 1, el método de fabricación de un catalizador de alquilación de la reivindicación 5 y el catalizador de alquilación de la reivindicación 10.

En un primer aspecto, la invención proporciona un método de alquilación de isobutano, que comprende: en condiciones de estado estacionario, pasar una mezcla de alimentación de isobutano y olefinas C2-C5 (que normalmente se realiza en un modo continuo) a una cámara de reacción de forma que la edad del catalizador sea 3,0 o mayor y producir 5 kg de producto alquilado por kg de catalizador o más en donde la conversión de olefina sigue siendo superior al 90%, y el índice de octano research (RON) de los productos sigue siendo superior a 92. Estado estacionario significa que la selectividad hacia isómeros C8 cambia en 10% o menos durante un periodo de tiempo en el que se producen 5 kg de producto alquilado por kg de catalizador. Por ejemplo, un cambio en la selectividad desde 80% hasta 72% sería un 10% de cambio. En este método, la cámara de reacción comprende un catalizador de zeolita cristalina; en donde el catalizador de zeolita cristalina comprende jaulas y superjaulas de sodalita, una relación molar Si/Al de 20 o menos, menos de 0,5 por ciento en peso de metales alcalinos y elementos de las tierras raras en el intervalo de 10 a 35% en peso. Opcionalmente, el catalizador puede comprender hasta 5% en peso de Pt y/o Pd; y/o níquel. El primer aspecto anteriormente mencionado es un subconjunto de un aspecto mayor que tiene las mismas características, excepto que no requiere elementos de las tierras raras. En todas las descripciones en esta memoria descriptiva, los porcentajes de Si, Al y elementos de las tierras raras se refieren a la composición elemental de los cristallitos de zeolita (aparte del ligante), que se pueden medir fácilmente durante la síntesis del catalizador, y se pueden determinar espectroscópicamente o, si fuera necesario, por separación física del ligante y el cristallito en el catalizador preparado. La composición elemental de Pd, Pt y Ni se basa en el porcentaje en peso de todas las partículas.

La afirmación de que la vida útil del catalizador es 3,0 o mayor no pretende significar que la edad del catalizador pueda ser infinita, sino que el método opera durante tiempo suficiente, sin regeneración de catalizador, para que la edad del catalizador sea al menos 3,0. El método podría ser operado durante tiempo suficiente, sin regeneración de catalizador, para que la edad del catalizador fuera 3,0. En algunos casos, se puede describir que el método tiene una edad del catalizador entre 3,0 y 3,5. El método podría ser operado durante una edad del catalizador superior a 3,5. Un científico de catalizadores entendería que la síntesis de catalizadores y las condiciones de reacción descritas aquí se podrían optimizar mediante optimización rutinaria, dentro de las limitaciones descritas junto con el método anteriormente descrito, para alcanzar un límite natural de la vida útil del catalizador.

En diversas realizaciones, el método se puede caracterizar además por una o cualquier combinación de las siguientes opciones: una temperatura de reacción entre 45 y 90 °C (en algunas realizaciones entre 55 y 80 °C, en algunas realizaciones entre 60 y 75 °C); una presión de operación de 1720 a 2760 kPa manométricos (250 a 400 psig); en donde, tras la operación continua, el catalizador se regenera en una corriente de hidrógeno en circulación a una temperatura de al menos 250 °C y una GHSV de 500 L/h o mayor; en donde la relación de alimentación E/S es 12 o inferior, en donde el método se realiza continuamente durante 18-36 horas a una velocidad espacial horaria de la olefina de 0,1 L/h o superior sin regenerar el catalizador; en donde la cámara de reacción comprende un lecho de catalizador relleno; que opera el método con una corriente de recirculación de forma que la relación entre el caudal de la corriente de recirculación y el caudal de la corriente de alimentación sea 20 o superior; en donde la selectividad hacia C8 es al menos 70%; en donde la olefina C2 a C5 consiste esencialmente en butenos; en donde el catalizador comprende 0,1% en peso a 5% en peso de Pt, Pd, Ni o combinaciones de los mismos; en donde el método se realiza continuamente durante una edad del catalizador de 3,0-3,5 sin regenerar el catalizador; que comprende una corriente de recirculación de forma que la E/S del catalizador sea mayor que 300; en donde la olefina C2 a C5 consiste esencialmente en butenos mixtos; en donde la olefina C2 a C5 consiste esencialmente en propileno; en donde la olefina C2 a C5 contiene menos de 2000 ppm de butadieno; en donde la olefina C2 a C5 contiene menos de 2% en peso de isobutileno; en donde la olefina C2 a C5 contiene menos de 250 ppm de mercaptanos; en donde la olefina C2 a C5 contiene menos de 300 ppm de acetonitrilo y menos de 200 ppm de propionitrilo; en donde la olefina C2 a C5 contiene menos de 50 ppm de agua; en donde el método se realiza continuamente durante una edad del catalizador de 3,0; y/o en donde la estructura de la zeolita es zeolita X o zeolita Y.

En otro aspecto, la invención proporciona un método de fabricación de un catalizador de alquilación, que comprende: proporcionar una estructura de zeolita cristalina que comprende jaulas y superjaulas de sodalita y que tiene una relación molar de Si/Al de 20 o menos, y una primera concentración de metal alcalino; poner en contacto la zeolita con una disolución que comprende un metal de las tierras raras; calcinar dicho catalizador calentando dicho catalizador hasta una temperatura de calcinación de al menos 575 °C e inferior a 650 °C para producir un producto intermedio de catalizador que comprende el metal de las tierras raras y una segunda concentración de metal alcalino que es inferior a la primera concentración de metal alcalino; poner en contacto el producto intermedio de catalizador con una disolución de amonio, secar para retirar el exceso de disolución, y luego calentar el catalizador para generar la forma de hidrógeno (activo) de la zeolita - la etapa de desamoniación. En algunas realizaciones, la etapa de calcinación comprende calentar hasta al menos 575 °C, o al menos 600 °C, o 575 °C hasta 625 °C, y mantener estas temperaturas durante al menos 1 hora o al menos 2 horas. La etapa de desamoniación se lleva a cabo normalmente a al menos aproximadamente 400 °C e inferior a 500 °C, en algunas realizaciones en el intervalo de 375 a 425 °C. La etapa de desamoniación se lleva a cabo a los intervalos de temperatura establecidos durante al menos una hora, preferentemente al menos dos horas, o al menos 4 horas, en algunas realizaciones en el intervalo de 1 a 10 horas, o 2 a 6 horas. La etapa de desamoniación se realiza bajo el flujo de un gas seco que contiene oxígeno (normalmente aire seco). La etapa de desamoniación se realiza por separado del intercambio de iones de las tierras raras y cualquier etapa de calcinación posterior. Preferentemente, la etapa de calcinación se realiza en presencia de un gas seco (preferentemente aire seco); y deseablemente todo el proceso se realiza en ausencia de vapor de agua.

La etapa de poner en contacto el producto intermedio es separada y posterior al intercambio de iones de las tierras raras.

La estructura de la zeolita cristalina a partir del material de zeolita puede comprender 5 a 20% en peso, o 5 a 17% en peso, o 10-17% en peso, o 12-17% en peso Na.

La disolución que comprende un metal de las tierras raras comprende preferentemente La<sup>3+</sup>, preferentemente una disolución acuosa que comprende La 0,5 a 0,8 M. Los experimentos se realizaron con La que muestra el grado de intercambio mostrado a continuación:

Composición de catalizador de LaX con cantidades variables de concentración de lantano en disolución

Concentración de La <sup>3+</sup> (M)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en peso)	Grado de Intercambio
0,2	19,08	64%
0,4	19,96	67%
0,6	25,63	85%
0,8	29,18	97%

La forma "activa" (o forma de hidrógeno como se denomina algunas veces) es el catalizador después de una etapa desamoniación que se puede usar para la alquilación.

Cualquiera de los métodos descritos en el presente documento puede incluir una etapa de regeneración del catalizador.

En diversas realizaciones preferidas, el método puede comprender una o más de las siguientes características: en donde la etapa de calcinar hasta una temperatura de al menos 600 °C, así proporciona un catalizador en el que una

porción de los sitios de catión de metal alcalino se sustituye por sitios de catión de metal de las tierras raras y en donde la etapa de poner en contacto con una disolución de amonio, así proporciona un catalizador en el que una porción de los sitios de catión de metal alcalino se sustituye por sitios de catión de metal de las tierras raras, y otra porción de los sitios de catión de metal alcalino se sustituye por sitios de catión amonio, y además en donde la temperatura de desamonización no supera 400 °C en presencia de aire, por lo que al menos una porción de dichos sitios de catión amonio se sustituye por sitios H+, proporcionándose así un catalizador en el que una porción de dichos sitios de catión de metal alcalino se han sustituido con sitios de catión de metal de las tierras raras y otra porción de dichos sitios de catión de metal alcalino se han sustituido con sitios H+; en donde el metal de las tierras raras se selecciona del grupo que consiste en lantano, cerio, neodimio y praseodimio, y dichos cationes de metal de las tierras raras se seleccionan del grupo que consiste en cationes lantano, cationes cerio, cationes neodimio y cationes praseodimio; en donde el metal de las tierras raras comprende lantano; en donde los sitios de catión de metal alcalino son sitios de catión sodio; en donde el catalizador tiene una relación entre sílice y alúmina de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 35; en donde el catalizador tiene una relación entre sílice y alúmina de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10; en donde la disolución que comprende un metal de las tierras raras comprende una disolución acuosa de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ; en donde la disolución que comprende un metal de las tierras raras comprende una disolución acuosa de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ; en donde la disolución que comprende un metal de las tierras raras comprende una disolución acuosa de  $\text{LaCl}_3$ ; en donde la disolución que comprende un metal de las tierras raras comprende una disolución acuosa de al menos iones lantano 0,1 M o al menos La 0,2 M, o al menos La 0,4 M, o al menos La 0,6 M, o al menos La 0,8 M, o en el intervalo de La 0,2 a 0,8 M; en donde dicho catalizador se pone en contacto con la disolución de metal de las tierras raras a una temperatura de desde 60 hasta 90 °C; en donde el catalizador se pone en contacto con la disolución de metal de las tierras raras durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 horas; en donde la etapa de calcinar no supera 600 °C; en donde la etapa de calcinar se realiza desde 2 hasta 8 horas; en donde, durante la etapa de calcinación, el catalizador se calienta en presencia de aire que tiene un contenido de humedad que no supera 2,0% en peso o no supera 0,2% en peso; en donde la disolución de amonio comprende una disolución acuosa de iones amonio al menos 0,1 M, o al menos 0,2 M, o al menos 0,3 M, o al menos 0,5 M, o al menos 1 M; en donde la etapa de poner en contacto con una disolución de amonio, que proporciona un catalizador en el que una porción de los sitios de catión de metal alcalino se sustituye por sitios de catión amonio, comprende una disolución acuosa de nitrato de amonio o sulfato de amonio; en donde la zeolita cristalina se selecciona del grupo que consiste en zeolita X y zeolita Y; preferentemente zeolita X.

En otro aspecto, la invención proporciona un catalizador de alquilación, que comprende:

una estructura de zeolita que comprende jaulas y superjaulas de sodalita, una relación molar de Si/Al de 20 o menos, menos de 0,5 por ciento en peso de metales alcalinos, elementos de las tierras raras en el intervalo de 10 a 35% en peso (o una relación molar entre elementos de las tierras raras y (Si y Al) en el intervalo de 0,06 a 0,20); y caracterizable por una vida útil del catalizador superior a 3,0 usando una prueba donde el catalizador ácido sólido se carga en un reactor de lecho fijo de forma que  $dT/dp > 10$  (diámetro del tubo con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y  $L/dp > 50$  (longitud del lecho de catalizador con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y se expone a una corriente de alimentación que comprende una relación molar 10:1 de isobutano:n-butenos a 60 °C y 2070 kPa manométricos (300 psig) con una relación de recirculación de 50, donde la relación entre el volumen del sistema y el volumen de catalizador es 7, sin regeneración, y en donde el RON del producto es al menos 92; o b) una corriente de alimentación que comprende 100:1 de relación molar de isobutano:n-butenos a 60 °C y 2070 kPa manométricos (300 psig) sin regeneración, y en donde el RON del producto es al menos 92. Opcionalmente, el catalizador puede comprender desde 0,1% en peso hasta 5% en peso de Pt y/o Pd; y/o níquel. Puesto que el catalizador no se puede distinguir completamente del basado en el estado de la técnica basándose únicamente en su composición elemental, la medición descrita anteriormente es necesaria para una caracterización única del catalizador. En diversas realizaciones, el catalizador se puede caracterizar además por cualquiera de las composiciones o características físicas descritas en el presente documento. Preferentemente, el tamaño de partículas está en el intervalo de 1 a 5 mm. En algunas realizaciones preferidas,  $dT/dp > 20$ , o  $dT/dp > 50$  y/o  $dT/dp > 10$ . El tamaño de partículas se puede determinar por el tamaño de malla y, en realizaciones preferidas, el tamaño de partículas de catalizador (incluyendo ligante) está en el intervalo de 4 de malla a 20 de malla (tamaño de malla estadounidense).

En diversas realizaciones preferidas, el catalizador puede comprender una o más de las siguientes características: una vida útil del catalizador de entre 3,0 y 3,5; donde el parámetro de vida útil del catalizador se define como la edad del catalizador cuando la conversión de olefina se encuentra por debajo de 90% (o, en algunas realizaciones preferidas, por debajo de 95%) usando una prueba donde el catalizador ácido sólido se carga en un reactor de lecho fijo de forma que  $dT/dP > 10$  (diámetro del tubo con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y  $L/dP > 50$  (longitud del lecho de catalizador con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y se expone a un flujo que comprende a) una alimentación de una relación molar 10:1 de isobutano:n-butenos a 60 °C y 2070 kPa manométricos (300 psig) con una relación de recirculación ( $R$ =caudal volumétrico de la corriente de recirculación/caudal volumétrico de la corriente de alimentación) de 50, donde  $V_s/V_c$  es 7 (la relación entre el volumen del sistema y el volumen de catalizador), sin regeneración, y en donde el RON del producto es al menos 92; donde el parámetro de vida útil del catalizador se define como la edad del catalizador cuando la conversión de olefina se encuentra en 90% (o, en algunas realizaciones preferidas, por debajo de 95%) usando una prueba donde el catalizador ácido sólido se carga en un reactor de lecho fijo de forma que  $dT/dP > 10$  (diámetro del tubo con

respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y  $L/dP > 50$  (longitud del lecho de catalizador con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y se expone a un flujo que comprende una corriente de alimentación que comprende una relación molar de 100:1 de isobutano n-butenos a 60 °C y 2070 kPa manométricos (300 psig) sin regeneración, y en donde el RON del producto es al menos 92. En diversas realizaciones, el catalizador puede tener cualquiera de las otras características descritas en cualquier parte en esta memoria descriptiva.

## Glosario

Zeolita beta (zeolita  $\beta$ ) – Es una forma conocida de zeolita que es un híbrido altamente intercrecido de dos estructuras distintas, pero estrechamente relacionadas, que tienen ambos sistemas de poros disparatadamente tridimensionales con 12 anillos como aberturas limitantes mínimas. Véase Newsam et al., "Structural Characterization of Zeolite Beta", Proc. de Royal Soc., A (1988)

Temperatura de calcinación – El término "temperatura de calcinación" se refiere a la máxima temperatura utilizada como etapa intermedia en el procedimiento de síntesis de catalizadores previsto para retirar la esfera de hidratación de los iones lantano y permitir el intercambio en estado sólido entre los cationes lantano y sodio en la sodalita y superjaulas.

Temperatura de desamoniación – La temperatura a la que el catalizador se convierte de una forma de amonio a su forma activa ( $H^+$ ) se refiere aquí como la "temperatura de desamoniación". Esta etapa convierte primero la forma de amonio de los sitios activos en sitios de ácido de Brønsted ( $H^+$ ), la deshidroxilación adicional puede convertir los sitios activos en sitios de ácido de Lewis.

Temperatura de regeneración – El catalizador ácido sólido se puede regenerar en gas hidrógeno en circulación a temperaturas elevadas para hidrocraquear hidrocarburos más pesados y retirarlos de la estructura zeolítica. La máxima temperatura usada en esta etapa se denomina la "temperatura de regeneración".

Conversión – El término "conversión de un reactante" se refiere al cambio molar o másico de reactante entre un material que entra en un reactor y un material que sale del reactor dividido entre los moles o masa de reactante en el material que entra en el reactor. Por ejemplo, si se alimentan 100 gramos de olefina a un reactor y 10 gramos de olefina salen del reactor, la conversión es  $[(100 - 10) / 100] = 90\%$  de conversión de olefina.

Olefinas – Como se usa en el presente documento, a los términos "olefina" o "compuesto de olefina" (también denominados "alquenos") se les da su significado habitual en técnica, y se usan para referirse a cualquier hidrocarburo insaturado que contiene uno o más pares de átomos de carbono unidos por un doble enlace. En la presente invención, las olefinas C2-C5 se refieren a etileno, propileno, n-butilenos, isobutileno y los diversos isómeros de penteno. La expresión "olefinas C2-C5" tiene el significado habitual que engloba cualquier combinación de olefinas en el intervalo C2 a C5, sin requisito mínimo de cualquiera de los compuestos C2 a C5. En algunas realizaciones preferidas, las olefinas C2 a C5 contienen al menos 50% en peso de olefinas C4 como porcentaje de todas las olefinas.

Velocidad espacial horaria de la olefina (OHSV) – La "velocidad espacial horaria de la olefina" se define como el caudal másico de olefina alimentado al reactor por hora dividido entre la masa de catalizador en el reactor.

Relación de recirculación (R) – La "relación de recirculación" se define como el caudal volumétrico de la corriente de recirculación dividida entre el caudal volumétrico de la corriente de alimentación.

Relación E/S de alimentación – En los experimentos de alquilación, la concentración de olefina en la alimentación se expresa frecuentemente como una relación entre isobutano y especies olefínicas por mol en la alimentación del reactor ("relación E/S de alimentación"). Una relación E/S de alimentación ( $E/S_{\text{alimentación}}$ ) de 100 es equivalente a ~1% de olefina en isobutano -  $E/S_{\text{alimentación}}$  de 10 es equivalente a ~9,1% de olefina en isobutano.

Relación E/S del lecho de catalizador – En los esquemas de reactor tratados en esta patente, el catalizador ácido sólido se expone a relaciones entre isobutano e olefina muy superiores a aquellas en la alimentación del reactor. Esto se logra tanto extendiendo la alimentación sobre varias entradas uniformemente distribuidas a lo largo del lecho de catalizador ( $N =$  número de entradas) y/o utilizando una corriente de recirculación. La "relación E/S del lecho de catalizador" se calcula como:  $E/S_{\text{lecho}} = N * \{E/S_{\text{alimentación}} + R(E/S_{\text{alimentación}} - 1)\}$ .

Volumen del sistema – Volumen total del reactor y cualquier tubo para el suministro de alimentación, líneas de recirculación, extracción de muestras de la salida de las bombas de alimentación al regulador de contrapresión del sistema de reactor.

Volumen de catalizador: El volumen de carga donde el catalizador sólido (incluyendo espacios vacíos entre partículas de catalizador) está presente en condiciones de reacción se define como el "volumen de catalizador". En el caso preferido de un lecho de catalizador fijo, el volumen de carga incluye partículas de catalizador y vacíos entre partículas. Por ejemplo, en una realización preferida, un catalizador fijo tiene 0,62 de fracción de partículas de catalizador y 0,38 de fracción de vacíos. En algunas realizaciones de la invención, el lecho de catalizador comprende entre 0,38 y 0,85 de fracción de vacíos.

Edad del catalizador – La "edad del catalizador" es la masa de olefina alimentada al reactor dividida entre la masa de catalizador.

Vida útil del catalizador – La edad del catalizador a la que la conversión de olefina se encuentra por debajo de 90% se define como la "vida útil del catalizador".

- 5 Tamaño de poro – Tamaño de poro se refiere al tamaño de una molécula o átomo que puede penetrar en los poros de un material. Como se usa en el presente documento, el término "tamaño de poro" para zeolitas y composiciones de catalizador similares se refiere al tamaño de poro ajustado con radios de Norman bien conocidos para los expertos en la técnica. La determinación del tamaño de poro ajustado con radios de Norman se describe, por ejemplo, en Cook, M.; Conner, W. C., "How big are the pores of zeolites?" Proceedings of the International Zeolite Conference, 12<sup>a</sup>, Baltimore, 5-10 de julio de 1998; (1999), 1, pp 409-414.

10 Un experto habitual en la técnica entenderá cómo determinar el tamaño de poro (por ejemplo, tamaño mínimo de poro, promedio de tamaños mínimos de poro) en un catalizador. Por ejemplo, se puede usar difracción de rayos X (XRD) para determinar las coordenadas atómicas. Se describen técnicas de XRD para la determinación del tamaño de poro, por ejemplo, en Pecharsky, V.K. et al., "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials," Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2005. Otras técnicas que pueden ser útiles en la determinación de los tamaños de poro (por ejemplo, tamaños de poro de zeolita) incluyen, por ejemplo, picnometría de helio o técnicas de adsorción de argón a baja presión. Estas y otras técnicas se describen en Magee, J.S. et al., "Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology", Elsevier Publishing Company, 1 de julio de 1993, pp. 185-195.

15 Se pueden determinar los tamaños de poro de catalizadores mesoporosos usando, por ejemplo, técnicas de adsorción de nitrógeno, como se describe en Gregg, S. J. et al., "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2<sup>a</sup> Ed., Academic Press Inc., New York, 1982 y Rouquerol, F. et al., "Adsorption by powders and porous materials. Principles, Methodology and Applications", Academic Press Inc., New York, 1998.

Tiempo de residencia – El tiempo de residencia es el tiempo que una sustancia está en el recipiente de reacción. Se puede definir como el volumen del reactor dividido entre el caudal (en volumen por segundo) de gases en el reactor.

- 25 Selectividad – El término "selectividad" se refiere a la cantidad de producción de un producto particular (o productos) como porcentaje de todos los productos resultantes de una reacción. Por ejemplo, si se producen 100 gramos de productos en una reacción y 80 gramos de octano se encuentran en estos productos, la selectividad hacia octano entre todos los productos es  $80/100 = 80\%$ . La selectividad se puede calcular basándose en la masa, como en el ejemplo anteriormente mencionado, o se puede calcular en base molar, donde la selectividad se calcula dividiendo los moles de un producto particular entre los moles de todos los productos. A menos que se especifique lo contrario,
- 30 la selectividad se basa en la masa.

Rendimiento – El término "rendimiento" se usa en el presente documento para referirse a la cantidad de un producto que sale de un reactor dividida entre la cantidad de reactante que entra en el reactor, normalmente se expresa como un porcentaje o fracción. El rendimiento másico es la masa de un producto particular dividida entre el peso de alimentación usado para preparar ese producto.

35

Cuando no se especifica, "%" se refiere a% en masa, que es sinónimo de% en peso. Se supone el comportamiento de los gases ideales de manera que% en moles es lo mismo que% en volumen en la fase gaseosa.

40 Como es terminología habitual en las patentes, el término "que comprende" significa "que incluye" y no excluye componentes adicionales. Cualquiera de los aspectos inventivos descritos junto con el término "que comprende" también incluye realizaciones más restrictivas en las que el término "que comprende" está sustituido por los términos más restrictivos "que consiste esencialmente en" o "que consiste en". Como se usa en esta memoria descriptiva, los términos "incluye" o "que incluye" no se deben leer como limitantes de la invención, sino que más bien listan componentes a modo de ejemplo. Como es terminología habitual, los "sistemas" incluyen aparatos y materiales (tales como reactantes y productos) y condiciones dentro del aparato.

#### 45 **Breve descripción de los dibujos**

Figura 1: Estructura de faujasita de la zeolita X y Y

Figura 2: Configuraciones de reactores de lecho fijo adecuados para la alquilación de ácidos sólidos

Figura 3: Microrreactor de lecho fijo para pruebas de catalizador

Figura 4: Dimensiones detalladas del reactor para las pruebas de catalizador. L es la longitud del lecho de catalizador, dT es el diámetro del tubo y dP es el diámetro de partículas del catalizador.

50

Figura 5: Resultados experimentales representativos de la alquilación de ácidos sólidos para el catalizador A.

Figura 6: Vida útil del catalizador para la zeolita X intercambiada con lantano calcinada a diferentes temperaturas (catalizadores A-D).

Figura 7: Vida útil del catalizador para zeolita Y con (E, línea superior) y sin (G, línea inferior) un intercambio de lantano y posterior calcinación.

Figura 8: Vida útil del catalizador para zeolita X intercambiada con lantano desamoniada con diferentes niveles de humedad de <2 ppm (catalizador D) y 1,2% en vol. (catalizador H).

5 Figura 9: Vida útil del catalizador para zeolita X intercambiada con lantano desamoniada a diferentes temperaturas (catalizadores D y I-L).

Figura 10: Vida útil del catalizador para zeolita X intercambiada con lantano a concentraciones variables de La<sup>3+</sup>.

Figura 11: Vida útil del catalizador para zeolita β desamoniada a diferentes temperaturas (catalizadores M-P).

Figura 12: Esquema del reactor de recirculación con alimentación de etapa individual.

10 Figura 13: Resultados experimentales representativos de la alquilación de ácido sólido con recirculación para el catalizador D.

Figura 14: Índices de octano representativos para la alquilación de ácido sólido con recirculación usando el catalizador D.

Figura 15: Resultados de los datos de estabilidad a largo plazo para el catalizador W.

15 Figura 16: Resultados de los datos de estabilidad a largo plazo para el catalizador X.

La Figura 17 muestra la vida útil del catalizador en función de la temperatura de desamoniación y SAR para catalizadores de zeolita β.

Figura 18. Conversión de butano y octano de producto en función de la edad del catalizador para la desamoniación de la zeolita Y a 400 °C (catalizador F).

20 **Descripción detallada de la invención**

La invención se basa en una estructura de zeolita cristalina de ácido sólido que tiene tanto superjaulas como jaulas de sodalita. Estas estructuras se conocen bien y se muestran en la Figura 1. Se cree que los sitios de ácido de Brønsted en las superjaulas son importantes en la catálisis de la reacción de alquilación. La estructura de faujasita con superjaulas y jaulas de sodalita se conoce como zeolita X y zeolita Y. Las zeolitas comerciales se mezclan normalmente con ligantes. La pureza de las zeolitas se puede medir por adsorción de oxígeno como se describe en Experimental Methods in Catalytic Research, vol. 2, Anderson and Dawson eds. (1976). Así, aunque la invención puede funcionar con zeolita cristalina pura, normalmente funciona con zeolita cristalina mezclada con ligante u otros materiales. Se desean niveles relativamente altos de aluminio; así, es conveniente usar zeolitas con una relación molar de Si/Al de 20 o menos, preferentemente 15 o menos, en algunas realizaciones en el intervalo de 1 a 12, en algunas realizaciones en el intervalo de 2 a 10. Los presentes inventores han encontrado excelentes resultados basados en zeolita X y rendimiento aceptable con la zeolita Y; sin embargo, basándose en la similitud de la estructura de poros, se cree que la zeolita Y también debe funcionar como un material de partida adecuado para el catalizador de la invención. El tamaño de poro de la estructura de jaula de sodalita no supera aproximadamente 8 Angstroms, y la estructura de superjaula tiene poros en los que el tamaño de poro es al menos aproximadamente 10 Angstroms. En algunas realizaciones preferidas, la relación molar de Si/Al de la zeolita X está en el intervalo de 1 a 2; la relación molar de Si/Al de la zeolita Y está en el intervalo de 2 a 5; la relación molar de Si/Al de la zeolita beta está en el intervalo de 8 a 13.

En un método de fabricación de un catalizador según la presente invención, un material que contiene una estructura de zeolita cristalina que comprende jaulas y superjaulas de sodalita y que tiene una relación molar de Si/Al de 20 o menos se trata con una disolución que contiene un metal de las tierras raras. La estructura de zeolita cristalina contiene un metal alcalino, normalmente sodio o potasio, lo más normalmente sodio. La cantidad de metal alcalino en el material de partida normalmente es superior a 1% en peso, en algunas realizaciones preferidas superior a 3% en peso, en algunas realizaciones entre 5 y 20% en peso. La disolución que contiene un metal de las tierras raras normalmente es una disolución acuosa. Los metales de las tierras raras preferidos comprenden lantano, cerio, neodimio y praseodimio, y mezclas de los mismos; lo más preferentemente, comprenden lantano (La), y en algunas realizaciones preferidas el metal de las tierras raras es al menos 90% de La o al menos 95% de La (en peso con respecto un peso total de todos los metales de las tierras raras en disolución). Preferentemente, la zeolita se trata con la disolución de las tierras raras a temperatura elevada, preferentemente desde 60 hasta 95 °C, más preferentemente 70 a 90 °C; normalmente con una disolución de sal de nitrato o sulfato. La disolución que contiene un metal de las tierras raras tiene preferentemente una concentración en el intervalo de 0,1 M a 1,0 M, en algunas realizaciones en el intervalo de 0,4 a 0,8 M. Se prefieren múltiples tratamientos, por ejemplo, 3 tratamientos. Cada tratamiento se realiza preferentemente durante al menos una hora a la temperatura elevada, en algunas realizaciones entre 1 y 4 horas.

Si existe un exceso de disolución que contiene metal de las tierras raras, se puede retirar por recantación o filtrado.

Opcionalmente, después de la recantación o el filtrado, la zeolita tratada se puede secar a temperaturas de hasta 100 °C. Se cree que el material resultante tiene metal de las tierras raras situado en las superjaulas, pero todavía no se ha intercambiado con el metal alcalino en las jaulas de sodalita.

5 Para efectuar el intercambio de iones alcalinos en las jaulas de sodalita con los iones de las tierras raras situados en las superjaulas, el catalizador se calcina a una temperatura de al menos 575 °C. Aunque se informó que la cantidad de  $\text{La}^{3+}$  en las jaulas de sodalita se vuelve constante a temperaturas superiores a 300 °C (Monsalve, Thesis "Active Acid Sites in Zeolite Catalyzed Iso-butane/cis-2-butene Alkylation" Cap. 3, p 4), los presentes inventores encontraron sorprendentemente resultados significativamente mejorados a partir de la calcinación a una temperatura mucho más alta. La etapa de calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 575 a 650 °C. En algunas realizaciones preferidas, la zeolita se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 90 y 110 °C durante al menos 10 minutos, preferentemente al menos 50 minutos. La zeolita se puede calentar a cualquier tasa de incremento de temperatura adecuada; por ejemplo, entre 1 °C/min y 10 °C/min. Se puede preferir mantener la temperatura a un valor intermedio, tal como entre 200 y 300 °C durante 30 min o más. Preferentemente, la zeolita se mantiene a una temperatura de al menos 575 °C, preferentemente entre 575 y 650 °C, en algunas realizaciones entre 600 y 625 °C, o desde 575 hasta 600 °C, durante al menos 50 minutos, preferentemente durante al menos aproximadamente 100 minutos; en algunas realizaciones durante entre 50 y 500 minutos, en algunas realizaciones entre 50 y 240 minutos. Preferentemente, todo el proceso de calcinación, que incluye tiempos de incremento de temperatura, se completa en el plazo de 1 día, o se completa en el plazo de 2 días. La etapa de calcinación se lleva a cabo preferentemente a una humedad relativamente baja, por ejemplo, en aire seco en circulación que contiene menos de 1% en masa de agua, en algunas realizaciones menos de aproximadamente 50 ppm de agua. Los presentes inventores creen que la etapa de calcinación provoca que algunos y, preferentemente esencialmente todos, iones de metal alcalino (normalmente  $\text{Na}^+$ ) en las jaulas de sodalita se sustituyan con los iones de las tierras raras (preferentemente  $\text{La}^{3+}$ ) de las jaulas de sodalita.

25 Después de la calcinación, se enfría la zeolita calcinada y se trata con una disolución de amonio. La disolución tiene preferentemente una concentración de amoniaco en el intervalo de 0,1 M a 1,0 M, en algunas realizaciones en el intervalo de 0,2 a 0,5 M. Esto se puede repetir varias veces; por ejemplo, desde 2 hasta 5 veces. Un conjunto preferido de condiciones para el tratamiento de amonio es una temperatura de desde 50 hasta 100 °C durante 10 minutos a 4 horas o más; más preferentemente desde 30 minutos hasta dos horas. En algunas realizaciones de la invención, no existe etapa de intercambio de tierras raras y la zeolita (normalmente zeolita Y; que contiene cationes Na) se puede tratar por el proceso de amoniación descrito en el presente documento.

30 Se puede retirar cualquier exceso de disolución por decantación o filtración. Se puede calentar la zeolita intercambiada con amonio para expulsar el exceso de agua, por ejemplo hasta 100 °C o 200 °C.

35 Antes de su uso como catalizador, la zeolita se convierte de su forma de amonio a la forma de hidrógeno calentando, preferentemente en una atmósfera que tiene muy poca agua; por ejemplo, 1% en masa o menos, o 0,2% en masa, o 2 ppm o menos de agua. Esta temperatura de desamoniación está preferentemente en el intervalo de 300 a 400 °C, más preferentemente 350 a 400 °C.

40 Aunque el alcance de la presente invención no se debe limitar a ningún razonamiento teórico, se cree que la etapa de desamoniación convierte los sitios de catión amonio en sitios de ácidos de Brønsted, especialmente en las superjaulas, mientras que los elementos de las tierras raras siguen en las jaulas de sodalita. Debido a que los sitios de ácido, o  $\text{H}^+$ , se localizan en la estructura de superjaula de diámetro más grande del catalizador, se reduce significativamente la obstrucción de la boca del poro, que permite que el catalizador siga estando activo durante elevados periodos de tiempo, mientras que los sitios de catión de metal de las tierras raras, tales como, por ejemplo, los sitios de  $\text{La}^{3+}$ , proporcionan estabilidad potenciada a la estructura de sodalita. Los presentes inventores creen que al menos 80% de los sitios catiónicos en la porción de sodalita son sitios de catión de metal de las tierras raras, y al menos 80% de los sitios catiónicos en la porción de superjaula son sitios  $\text{H}^+$ .

45 Los presentes inventores han encontrado que el cuidadoso control de las condiciones de desamoniación para el catalizador de zeolita conduce a mejoras en el rendimiento del catalizador, cuando se convierte la forma de amonio de la zeolita en la forma activa o de ácido. Cuando se calienta la forma de amonio de una zeolita, la etapa inicial es el desprendimiento del agua físicamente adsorbida, que provoca una primera endoterma a aproximadamente 150 °C; esta etapa se completa a 200 °C. Entonces se desprende el exceso de amoniaco que da lugar a una segunda endoterma a 300 °C; esta etapa se completa a aproximadamente 400 °C. El elevar la temperatura por encima de 400 °C da como resultado el desprendimiento de agua de la condensación de los grupos hidroxilo. Esta etapa de deshidroxilación da como resultado a) una disminución significativa en el número de sitios de ácido catalítico activo y b) la conversión de los sitios de ácido de Brønsted preferidos en los sitios de ácido de Lewis que aumenta la tasa de desactivación del catalizador.

60 También se describe un reactor adecuado para la alquilación de parafinas usando catalizadores ácidos sólidos. La alquilación de parafinas es una reacción rápida, que se beneficia de las bajas concentraciones de olefina (normalmente la relación E/S del reactor > 300) en el reactor para suprimir la reacción de polimerización. En reactores basados en ácidos líquidos convencionales, se usan agitadores mecánicos de alta velocidad para dispersar la alimentación de hidrocarburo en el medio ácido. Se usan chorros especialmente diseñados para

introducir la alimentación de olefina como pequeñas gotitas para evitar la alta concentración de olefinas localizadas. Un alejamiento de las condiciones de mezcla perfecta da como resultado el significativo deterioro de la calidad del octano de producto y la formación de aceites solubles ácidos por la reacción de polimerización de olefinas que conduce a mayor consumo de ácido. La única forma de lograr el mismo nivel de mezcla con catalizadores sólidos es usar un sistema en suspensión. Sin embargo, los sistemas en suspensión son difíciles de manipular y el equipo necesario para bombear las suspensiones es muy caro.

Los reactores de lecho fijo son más fáciles de diseñar, aumentar de escala y mantener y, por tanto, las realizaciones preferidas utilizan un reactor de lecho fijo. Una forma de lograr una baja concentración de olefinas en el líquido a cargar se obtiene escalonando la alimentación de la olefina sobre el lecho de catalizador. Este enfoque se usa frecuentemente en el diseño de reactores para reacciones de alquilación aromática para la producción de etilbenceno o cumeno. Normalmente se usan 4-6 etapas (Fig 2A) en el diseño de dichos reactores. En las reacciones de alquilación de parafina, la mezcla de alimentación entre isobutano y olefinas (E/S) varía de 10-15 molar y un E/S objetivo del lecho de catalizador típico es 300-500. Esto implica que la olefina se debe distribuir en 30-50 etapas para cumplir esta dilución recomendada en la concentración de olefina que es difícil de lograr en reactores a escala comercial. Otra forma de alcanzar este nivel de dilución de olefinas sin recurrir a escalonar la alimentación es introduciendo una corriente de recirculación del efluente del reactor (Fig 2B). Usando una relación de recirculación de 30-50, una alimentación con una relación E/S de 10-15 produciría una E/S del lecho de catalizador de 300-500. Sin embargo, el gran flujo volumétrico a través del lecho de catalizador generaría una caída de presión proporcionalmente grande que aumentaría enormemente el rendimiento (por tanto, el consumo de potencia) en la bomba de recirculación. Una forma novedosa de diseñar un reactor de lecho fijo para las reacciones catalizadas por ácido sólido es combinar los dos conceptos en un reactor híbrido (Fig 2C) donde la alimentación de olefina se escalona en 4-6 zonas y la bomba de recirculación recircula la corriente de producto a una modesta relación de recirculación de 6-10. Esto permite una E/S del lecho de catalizador de 300-500 sin recurrir a un gran número de etapas de alimentación o a una relación de recirculación muy alta. Un beneficio añadido de este diseño es la capacidad de retirar el calor de reacción externamente. También se describen métodos que usan los reactores descritos en el presente documento y sistemas (aparato más fluidos y, opcionalmente, condiciones dentro del aparato) que incluyen los reactores descritos en el presente documento.

La invención se aclara además en los ejemplos a continuación. En algunas realizaciones preferidas, la invención se puede caracterizar además por cualquier descripción seleccionada de los ejemplos, por ejemplo, dentro de  $\pm 20\%$  (o dentro de  $\pm 10\%$ ) de cualquiera de los valores en cualquiera de los ejemplos, tablas o figuras; sin embargo, no se pretende limitar el alcance de la presente invención, en sus aspectos más amplios, por estos ejemplos.

## Ejemplos

"Ejemplos" y "Ejemplos adicionales" según las reivindicaciones son ejemplos según la invención, los restantes ejemplos son ejemplos comparativos.

### EJEMPLO 1 - Catalizador A

El material de partida fue una zeolita X comercial que tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,8 (Si/Al de 1,4) y un contenido de sodio de 15% en peso. Se machacaron 5 gramos de la zeolita y se tamizaron hasta partículas de 0,5-1,4 mm. Se suspendieron en 50 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 minutos después de que el agua se decantara. Este procedimiento de lavado se repitió una segunda vez.

Se realizó inmediatamente un intercambio de ion lantano después del lavado con agua inicial. La zeolita se suspendió en 50 ml de una disolución de nitrato de lantano 0,8 M y se calentó hasta 80 °C mientras se agitaba durante 2 horas. Se decantó la disolución de lantano y se sustituyó con una disolución nueva. Este intercambio de lantano se realizó tres veces seguido por 2 lavados con agua de 75 ml cada uno. Entonces se dejó secar la zeolita a temperatura ambiente.

Después del intercambio de lantano, la zeolita se calcinó en un horno de mufla. El programa de temperatura para la calcinación fue una rampa de 1,5 °C/min hasta 100 °C donde se mantuvo durante 1 hora, rampa de 2,0 °C/min hasta 230 °C y mantenimiento durante 2 horas, rampa de 10 °C/min hasta la temperatura de calcinación final de 400 °C durante 4 horas.

Se suspendió la zeolita intercambiada con lantano en una disolución 0,5 M de nitrato de amonio y se calentó hasta 80 °C con agitación durante 2 horas. Se decantó la disolución de amonio y se sustituyó con disolución nueva. Este intercambio iónico se realizó 3 veces seguido por 2 lavados con agua de 75 ml cada uno. Entonces se dejó secar la zeolita a temperatura ambiente. La zeolita se desamonió en aire seco (<2 ppm) usando el siguiente programa de temperatura: 100 °C (0,5 horas), 120 °C (1 hora), 230 °C (2 horas), 400 °C (4 horas). 400 °C es la temperatura de desamoniación requerida para convertir el catalizador de la forma de amonio en la forma de protón activo. Las temperaturas más bajas son necesarias para secar completamente el catalizador.

### EJEMPLO 2 - Catalizador B

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 1 siendo la única diferencia la temperatura de calcinación final. En este

ejemplo, la temperatura de calcinación final después del intercambio de lantano fue 450 °C.

EJEMPLO 3 - Catalizador C

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 1 siendo la única diferencia la temperatura de calcinación final. En este ejemplo, la temperatura de calcinación final después del intercambio de lantano fue 550 °C.

5 EJEMPLO 4 - Catalizador D

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 1 siendo la única diferencia la temperatura de calcinación final. En este ejemplo, la temperatura de calcinación final después del intercambio de lantano fue 600 °C.

EJEMPLO 5 - Catalizador E

10 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 1. Sin embargo, el material de partida usado fue una zeolita Y en este ejemplo. La zeolita Y comercial tuvo una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5,0 y un contenido de sodio de 14% en peso. Puesto que la zeolita Y está en forma de polvo, se debe filtrar en vez de decantar en cada intercambio de disolución. Además, se peletiza después del intercambio de amonio y secado, luego se tritura y se tamiza hasta partículas de catalizador de 0,5-1,4 mm.

EJEMPLO 6 - Catalizador F

15 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 5, siendo la única diferencia que no se realizó intercambio de lantano y calcinación posterior. Después del lavado inicial con agua, la zeolita Y se somete a un intercambio de amonio y desamoniación. En este ejemplo la temperatura de desamoniación fue 400 °C.

EJEMPLO 7 - Catalizador G

20 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 5, siendo la única diferencia que no se realizó intercambio de lantano y calcinación posterior. Después del lavado inicial con agua, la zeolita Y se somete a un intercambio de amonio y desamoniación. En este ejemplo la temperatura de desamoniación fue 550 °C.

EJEMPLO 8 - Catalizador H

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 3, siendo la única diferencia el contenido de agua del aire usado para la activación después del intercambio de amonio. En este ejemplo, el contenido de agua fue 1,2% en volumen.

25 EJEMPLO 9 - Catalizador I

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 3, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de desamoniación fue 300 °C.

EJEMPLO 10 - Catalizador J

30 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 3, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de activación fue 350 °C.

EJEMPLO 11 - Catalizador K

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 3, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de desamoniación fue 450 °C.

EJEMPLO 12 - Catalizador L

35 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 3, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de desamoniación fue 500 °C.

EJEMPLO 13 - Catalizador M

40 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 1. Sin embargo, el material de partida usado fue una zeolita  $\beta$  en este ejemplo. La zeolita  $\beta$  comercial tuvo una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 16. La zeolita  $\beta$  no se somete a intercambio de lantano y calcinación posterior. Después de un lavado inicial con agua, se intercambia inmediatamente con amonio 3 veces. Entonces se desamonia en aire seco con una temperatura final de 400 °C.

EJEMPLO 14 - Catalizador N

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 13, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de desamoniación fue 450 °C.

45 EJEMPLO 15 - Catalizador O

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 13, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de desamoniación fue 500 °C.

EJEMPLO 16 - Catalizador P

5 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 13, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de desamoniación fue 550 °C.

EJEMPLO 17 - Catalizador Q

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 13, siendo la única diferencia que la zeolita  $\beta$  de partida tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 25.

EJEMPLO 18 - Catalizador R

10 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 13, siendo la única diferencia que la zeolita  $\beta$  de partida tenía una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 75.

EJEMPLO 19 - Catalizador S

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 17, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de desamoniación fue 550 °C.

15 EJEMPLO 20 - Catalizador T

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 18, siendo la única diferencia la temperatura de desamoniación usada después del intercambio de amonio. En este ejemplo, la temperatura de desamoniación fue 550 °C.

EJEMPLO 21 - Catalizador U

20 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 4, siendo la única diferencia que el intercambio de ion lantano se realizó usando una disolución 0,3 M de nitrato de lantano.

EJEMPLO 22 - Catalizador V

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 4, siendo la única diferencia que el intercambio de ion lantano se realizó usando una disolución 0,5 M de nitrato de lantano.

EJEMPLO 23 - Catalizador W

25 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 4, siendo la única diferencia que el intercambio de ion lantano se realizó usando una disolución 0,6 M de nitrato de lantano.

EJEMPLO 24 - Catalizador X

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 4, siendo la única diferencia que el intercambio de ion lantano se realizó usando una disolución 0,8 M de nitrato de lantano.

30 EJEMPLO 25 - Catalizador Y

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 4, siendo la única diferencia que el intercambio de ion lantano se realizó usando una disolución 1,0 M de nitrato de lantano.

EJEMPLO 26 - Catalizador Z

35 El catalizador se preparó como en el Ejemplo 21. El catalizador se impregnó con cloruro de tetraaminoplatino dando 0,1% en peso de carga de Pt sobre el catalizador.

EJEMPLO 27 - Catalizador AA

El catalizador se preparó como en el Ejemplo 24. El catalizador se impregnó con nitrato de níquel dando 0,25% en peso de carga de níquel sobre el catalizador.

40 Se realizaron experimentos de actividad de la alquilación usando un sistema de reactor de lecho relleno isotérmico. El calentamiento se controla usando una unidad de control de la temperatura Omega y un elemento de calentamiento cerámico. Las alimentaciones se envían a través de un precalentador de -75 cm de longitud antes de entrar en el reactor.

45 El catalizador de interés (1 g) se carga primero en un reactor mostrado en la Figura 3 (7,9 mm de diámetro), se inserta un termopar central (tipo K) y se sitúa de forma que la punta del termopar (3,1 mm de diámetro) esté en el fondo del lecho de catalizador. Se usan perlas de vidrio de 1 mm para llenar cualquier espacio vacío en el reactor. El

5 catalizador se desamonia en aire seco (GHSV = 1000 h<sup>-1</sup>) a presión atmosférica usando el siguiente programa de temperatura: 100 °C (0,5 hora), 120 °C (1 hora), 230 °C (2 horas), 400 °C (4 horas) (estos valores son, por ejemplo, 1). Después de la desamoniación, se dejó que el reactor se enfriara hasta temperatura de reacción (75 °C), luego se purgó con nitrógeno seco (GHSV = 1000 h<sup>-1</sup>) durante 0,5 horas. El reactor se presuriza (2070 kPa manométricos, 300 psig) con isobutano puro para empezar el experimento.

La alimentación de la reacción está contenida en cilindros de Hoke purgados con helio. Se analizan isobutano y 1-buteno (la fuente de ambos es AGL Welding Supply Co, Ltd) para cualquier impureza usando un CG HP5890 equipado con una columna Petrocol DH. Todo el análisis de la alimentación y el producto usa este sistema de CG con el siguiente programa: 60 °C (16 min), rampa a 15 °C/min hasta 245 °C e impregnación (20 min).

10 El experimento se realiza usando una velocidad espacial horaria de olefina igual a 0,5 h<sup>-1</sup> y una relación E/S de alimentación de ~100. Esto es igual a 40 g/h de tasa de alimentación para isobutano y 0,4 g/h para 1-buteno. Los caudales se controlan por bombas Eldex ReciPro modelo A. Se extraen las muestras de producto usando un puerto de muestreo de alta presión y jeringa (Vici Precision Sampling) y se inyectan inmediatamente en el CG HP5890 para el análisis.

15 La regeneración se puede realizar usando gas hidrógeno (GHSV 1000 h<sup>-1</sup>) a una temperatura de regeneración de 250 °C durante 2 horas. El esquema detallado del proceso y del reactor se muestra en las Figuras 3 y 4.

#### EJEMPLO ADICIONAL 1

20 Se prepararon las zeolitas X intercambiadas con lantano con diferentes temperaturas de calcinación como en los Ejemplos 1-4 (catalizador A-D). Se cargó 1 gramo de cada catalizador en un reactor mostrado en la Figura 3. El reactor se purgó con nitrógeno a una temperatura de 75 °C. Entonces se presurizó con isobutano hasta 2070 kPa manométricos (300 psig). Se alimentó la mezcla de alimentación de reacción, relación E/S de 100, al reactor con una **OHSV** de 0,5 h<sup>-1</sup>. Se extrajeron periódicamente muestras de producto de un puerto de muestra a alta presión y se analizaron usando un cromatógrafo de gases equipado con una columna Petrocol DH 100 m.

25 La Figura 5 muestra datos representativos usando el catalizador A del Ejemplo 1. Se calculan el índice de octano research (RON) y el índice de octano motor (MON) para el alquilato a partir del análisis de productos.

La Figura 6 muestra la vida útil del catalizador en función de la temperatura de calcinación. La zeolita calcinada a 600 °C (catalizador D) tuvo una vida útil de 3,75.

30 Como se puede apreciar de la Fig. 6, la vida útil del catalizador alcanza una meseta entre 450 y 550 °C - una observación que se corresponde con el entendimiento convencional de que el catalizador de zeolita se calcina a una temperatura de 450 °C o menos. Sorprendentemente, sin embargo, los presentes inventores descubrieron que calentar hasta 575 °C o más, más preferentemente 600 °C, produjo una mejora sustancial en la vida útil del catalizador, y preferentemente menos de 650 °C, para evitar la degradación de la estructura de zeolita.

#### EJEMPLO ADICIONAL 2

35 Se prepararon las zeolitas Y con y sin etapas de intercambio de lantano, seguido por calcinación como en los Ejemplos 5 y 7 (catalizadores E-G). Las condiciones experimentales son idénticas a las del Ejemplo adicional 1.

La Figura 7 muestra la conversión de buteno en función de la edad del catalizador para las zeolitas Y. Como se muestra, la edad del catalizador de la forma **H** de la zeolita Y aumentó sustancialmente por intercambio de lantano, seguido por calcinación.

#### EJEMPLO ADICIONAL 3

40 Los catalizadores usados fueron el catalizador D (<2 ppm) y el catalizador **H** (Ejemplo 8, 1,2% en volumen) a diferentes contenidos de agua en el aire durante la desamoniación. El experimento es idéntico al Ejemplo adicional 1.

45 La Figura 8 muestra la vida útil del catalizador para ambas concentraciones de agua usadas durante la desamoniación. Se debe evitar la humedad en el gas oxidante (normalmente aire) durante la desamoniación. Por tanto, la atmósfera (o, más normalmente, el gas que circula sobre la zeolita como se mide antes de poner en contacto la zeolita) durante la desamoniación comprende preferentemente 0,2% en vol. o menos, más preferentemente 10 ppm o menos, más preferentemente 5 ppm o menos, y todavía más preferentemente 2 ppm o menos agua.

#### EJEMPLO ADICIONAL 4

50 Los catalizadores usados fueron de los Ejemplos 4 (catalizador D) y 9-12 (catalizadores I-L). Se desamoniaron a diferentes temperaturas en condiciones secas (<2 ppm). La Figura 9 compara la vida útil para los catalizadores desamoniados a diferentes temperaturas. Existe una vida útil máxima del catalizador de 2,9 a 400 °C de temperatura de desamoniación. La temperatura de desamoniación se mantuvo a 400 °C durante 4 horas.

Los resultados superiores de la vida útil del catalizador para la desamoniación en el intervalo de aproximadamente 400 a 450 °C fueron especialmente sorprendentes, puesto que las pautas de Linde Molecular Sieves - "Catalyst Bulletin, Ion-Exchange and Metal Loading Procedures" establecen que para descationizar se debe realizar **NH**/ tamiz molecular de intercambio en aire seco a 550 °C durante 3-4 horas.

#### 5 EJEMPLO ADICIONAL 5

Los catalizadores usados fueron de los Ejemplos 18-22 (catalizadores R-V). Se desamoniaron a 400 °C en condiciones secas (<2 ppm). La Figura 10 compara la vida útil para los catalizadores de ion intercambiado con concentraciones variables de disoluciones de nitrato de lantano. Existe una máxima vida útil del catalizador de concentración de 3,7 a 0,8 M de nitrato de lantano. La Fig. 10 muestra que la vida útil del catalizador alcanza un máximo, en una etapa de intercambio individual, donde la concentración está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 0,9 M, preferentemente 0,6 a 0,8 M; las concentraciones de La por encima de este intervalo bajan el pH y así provocan el colapso estructural.

#### EJEMPLO ADICIONAL 6

Se prepararon las zeolitas  $\beta$  con diferentes temperaturas de desamoniación como en los Ejemplos 13-16 (catalizador M-P) y se cargaron en un reactor de lecho fijo. En este experimento, la reacción se realizó en modo de recirculación. Se alimentó la mezcla de alimentación de la reacción, relación E/S de 15, al reactor a una tasa de 10 g/h. El caudal de la corriente de recirculación fue 40 g/h. La tasa de alimentación combinada al reactor fue 50 g/h con una OHSV de 0,2 h<sup>-1</sup>. Se extrajeron periódicamente muestras de producto de un puerto de muestra a alta presión y se analizaron usando un cromatógrafo de gases equipado con una columna Petrocol DH 100 m como en el Ejemplo adicional 1.

La Figura 11 muestra la vida útil del catalizador en función de la temperatura de desamoniación para estos catalizadores. El mayor rendimiento es para el catalizador desamoniado a 400 °C con aire seco. Así, los presentes inventores observaron el sorprendente resultado que la temperatura de desamoniación (450 °C a 400 °C, preferentemente 425 °C a 400 °C) produjo sobre las vidas útiles de los catalizadores. Esto fue un resultado muy sorprendente, puesto que se había informado que la activación a 450 °C en condiciones secas produjo "catalizadores apenas activos" y que se requirió una temperatura de 550 °C para la actividad significativamente mejorada. Véase Kunkeler et al., "Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity".

#### EJEMPLO ADICIONAL 7

Se cargó la zeolita X intercambiada en lantano del Ejemplo 4 (catalizador D) en un reactor de lecho fijo con recirculación de producto mostrada en la Figura 12. Se alimentó una mezcla de alimentación de la reacción, con una relación molar E/S de 10 (con n-buteno como olefina), a un reactor a escala de mesa de laboratorio con una OHSV de 0,1 h<sup>-1</sup> a una temperatura de 60 °C y una presión de 2070 kPa manométricos (300 psig). Se estableció este caudal de recirculación de forma que la relación de recirculación fuera 50. Se extrajeron periódicamente muestras de producto de un puerto de muestra a alta presión y se analizaron usando un cromatógrafo de gases equipado con una columna Petrocol DH 100 m.

La Figura 13 muestra los datos representativos de la distribución de productos usando el catalizador D del Ejemplo 4.

La Figura 14 muestra los índices de octano de reacción en función del tiempo de ejecución. Se calculan el índice de octano research (RON) y el índice de octano motor (MON) para el alquilato a partir del análisis de productos.

La vida útil de este catalizador fue > 3,25 en condiciones de reacción comerciales antes de la regeneración. La selectividad del producto C8 en estado estacionario fue 79% en peso, RON fue 97 y el MON del producto fue 93.

#### EJEMPLO ADICIONAL 8

Se cargó la zeolita X intercambiada por lantano del Ejemplo 23 (catalizador Z) en un reactor de lecho fijo con la recirculación de producto mostrada en la Figura 15. Se alimentó una mezcla de alimentación de reacción, con una relación molar E/S de 10 (con refinado de MTBE como olefina), a un reactor a escala de mesa de laboratorio con una OHSV de 0,1 h<sup>-1</sup> a una temperatura de 45 °C y una presión de 2070 kPa manométricos (300 psig). Se realizó la prueba del catalizador durante 24 horas y luego se regeneró con gas hidrógeno a 250 °C durante 2 horas. Este ciclo se repitió durante 18 meses. Los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 15.

Los datos mostrados en la Figura 15 demuestran que 0,1% en peso de carga de platino sobre el catalizador es adecuado para la regeneración del catalizador con gas hidrógeno.

#### EJEMPLO ADICIONAL 9

Se cargó la zeolita X intercambiada por lantano del Ejemplo 27 (catalizador AA) en un reactor de lecho fijo con la recirculación de producto mostrada en la Figura 16. Se alimentó una mezcla de alimentación de reacción, con una relación molar E/S de 10 (con refinado de MTBE como olefina), a un reactor a escala de mesa de laboratorio con

una OHSV de  $0,1 \text{ h}^{-1}$  a una temperatura de  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y una presión de  $2070 \text{ kPa}$  manométricos ( $300 \text{ psig}$ ). Se realizó la prueba del catalizador durante 24 horas y luego se regeneró con gas hidrógeno a  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. Este ciclo se repitió durante 50 días.

- 5 Los datos mostrados en la Figura 16 demuestran que aproximadamente  $0,25\%$  en peso de carga de níquel sobre el catalizador es adecuado para la regeneración del catalizador con gas hidrógeno; un intervalo preferido es  $0,1$  a  $0,5\%$  en peso de Ni.

#### EJEMPLO ADICIONAL 10

- 10 Se prepararon las zeolitas  $\beta$  con diferentes relaciones entre sílice y alúmina (SAR) y temperaturas de desamoniación como en los Ejemplos 17-20 (catalizadores Q-T) y se cargaron en un reactor de lecho fijo con la recirculación de producto mostrada en la Figura 14. Se alimentó la mezcla de alimentación de reacción, relación E/S de 15, al reactor a una tasa de  $10 \text{ g/h}$ . El caudal de la corriente de recirculación fue  $40 \text{ g/h}$ . La tasa de alimentación combinada al reactor fue  $50 \text{ g/h}$  con una OHSV de  $0,2 \text{ h}^{-1}$ . Se extrajeron periódicamente muestras de producto de un puerto de muestra a alta presión y se analizaron usando un cromatógrafo de gases equipado con una columna Petrocol DH 100 m como en el Ejemplo adicional 1.

- 15 La Figura 17 muestra la vida útil del catalizador en función de la temperatura de desamoniación y SAR para estos catalizadores  $\beta$ . El rendimiento más alto es para el catalizador en SAR 16 y se desamonió a  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los resultados mostrados en la Figura 17 son únicos en la forma en la que la forma  $\text{NH}_4^+$  se convierte en la forma  $\text{H}^+$ . La temperatura de desamoniación típica usada para las zeolitas es normalmente  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$  o superior.

- 20 Los resultados de los presentes inventores muestran claramente un rendimiento mucho más alto a temperaturas de desamoniación más bajas.

#### EJEMPLO ADICIONAL 11

Se prepararon las zeolitas Y sin etapas de intercambio de lantano seguido por desamoniación como en los Ejemplos 6 (catalizadores F). Las condiciones experimentales son idénticas a las del Ejemplo adicional 1.

- 25 La Figura 18 muestra la conversión de buteno y el octano de producto en función de la edad del catalizador para la zeolita Y desamoniada a  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (catalizador F) - que muestra vida útil del catalizador superior para la desamoniación a esta temperatura.

Comparando el rendimiento de la zeolita Y desamoniada a  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (catalizador F) con la zeolita Y desamoniada a  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (catalizador G), se demuestra claramente la superioridad del método de desamoniación de baja temperatura.

- 30 Se debe entender, sin embargo, que el alcance de la presente invención no se debe limitar a las realizaciones específicas descritas anteriormente. La invención se puede poner en práctica de otra forma a la particularmente descrita y todavía estar dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de alquilación de isobutano, que comprende:
- pasar una mezcla de alimentación de exceso de isobutano y olefinas C2 a C5 a una cámara de reacción;
- en donde la cámara de reacción comprende un catalizador de zeolita cristalina;
- 5 en donde el catalizador de zeolita cristalina comprende jaulas y superjaulas de sodalita, una relación molar de Si/Al de 20 o menos, menos de 0,5 por ciento en peso de metales alcalinos; y hasta 5% en peso de Pt, Pd y o níquel,
- en donde se producen 5 kg del producto alquilato por kg de catalizador o más y, en estado estacionario, al menos 90% de los butenos o al menos 90% de las olefinas C2 a C5 se convierten en productos y
- 10 en donde el índice de octano research (RON) sigue estando por encima de 92; y realizar el proceso durante una edad del catalizador de 3,0 o mayor sobre el mismo catalizador; y
- en donde el estado estacionario significa que la selectividad hacia isómeros C8 cambia en 10% o menos durante todo el periodo en el que se determina la edad del catalizador;
- en donde la edad del catalizador es la masa de olefina alimentada al reactor dividida entre la masa de catalizador.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la cámara de reacción comprende un lecho de catalizador relleno.
- 15 3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende una corriente de recirculación de forma que la E/S del lecho de catalizador sea mayor que 300; en donde la E/S del lecho de catalizador se define como  $N^*(E/S_{\text{alimentación}} + R(E/S_{\text{alimentación}} - 1))$  donde  $E/S_{\text{alimentación}}$  es la relación molar entre isobutano y especies olefinicas alimentadas al reactor, N es el número de entradas y R es la relación de recirculación.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones previas realizado a una temperatura entre 45 y 90 °C.
- 20 5. Un método de fabricación de un catalizador de alquilación, que comprende:
- proporcionar una estructura de zeolita cristalina que comprende jaulas y superjaulas de sodalita y que tiene una relación molar de Si/Al de 20 o menos, y una primera concentración de metal alcalino;
- poner en contacto la zeolita con una disolución que comprende un metal de las tierras raras;
- 25 calcinar dicho catalizador calentando dicho catalizador hasta una temperatura de al menos 575 °C e inferior a 650 °C para producir un producto intermedio de catalizador que comprende el metal de las tierras raras y una segunda concentración de metal alcalino que es inferior a la primera concentración de metal alcalino;
- poner en contacto el producto intermedio de catalizador con una disolución de amonio,
- secar para retirar el exceso de disolución, y
- calentar hasta una temperatura para convertir el catalizador en la forma de hidrógeno.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en donde la etapa de calcinar hasta una temperatura de al menos 600 °C, así proporciona un catalizador en el que una porción de los sitios de catión de metal alcalino se sustituye por sitios de catión de metal de las tierras raras;
- en donde la etapa de poner en contacto con una disolución de amonio, así proporciona un catalizador en el que una porción de los sitios de catión de metal alcalino se sustituye por sitios de catión de metal de las tierras raras, y otra
- 35 porción de los sitios de catión de metal alcalino se sustituye por sitios de catión amonio; y
- en donde además la temperatura de desamonización no supera 400 °C en presencia de aire, por lo que al menos una porción de dichos sitios de catión amonio se sustituye por sitios H+, proporcionándose así un catalizador en el que una porción de dichos sitios de catión de metal alcalino se ha sustituido por sitios de catión de metal de las tierras raras y otra porción de dichos sitios de catión de metal alcalino se ha sustituido por sitios H+.
- 40 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5-6, en donde dicho metal de las tierras raras se selecciona del grupo que consiste en lantano, cerio, neodimio y praseodimio, y dichos cationes de metal de las tierras raras se seleccionan del grupo que consiste en cationes lantano, cationes cerio, cationes neodimio y cationes praseodimio.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en donde la etapa de calcinar no supera 600 °C.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en donde el catalizador de zeolita cristalina es zeolita X.
- 45 10. Un catalizador de alquilación, que comprende:

## ES 2 816 018 T3

una estructura de zeolita que comprende jaulas y superjaulas de sodalita, una relación molar de Si/Al de 20 o menos, menos de 0,5 por ciento en peso de metales alcalinos, elementos de las tierras raras en el intervalo de 10 a 35% en peso, o una relación molar entre elementos de las tierras raras y Si y Al en el intervalo de 0,06 a 0,20, y, hasta 5% en peso de Pt y/o Pd; y/o níquel; y

5 caracterizable por una vida útil del catalizador de 3,0 o mayor donde el parámetro de vida útil del catalizador se define como la edad del catalizador cuando la conversión de olefina se encuentra por debajo de 90% usando una prueba donde el catalizador ácido sólido se carga en un reactor de lecho fijo de forma que  $dT/dP > 10$  (diámetro del tubo con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y  $L/dP > 50$  (longitud del lecho de catalizador con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y se expone a un flujo que comprende a) una alimentación de una relación molar 10:1 de isobutano:n-butenos a 60 °C y 2070 KPa manométricos (300 psig) con una relación de recirculación ( $R = \text{caudal volumétrico de la corriente de recirculación} / \text{caudal volumétrico de la corriente de alimentación}$ ) de 50, donde  $VS/VC$  es 7 (la relación entre el volumen del sistema y el volumen de catalizador), sin regeneración, y

10 en donde el RON del producto es al menos 92; o b) una corriente de alimentación que comprende una relación molar de 100:1 de isobutano:n-butenos a 60 °C y 2070 kPa manométricos (300 psig) sin regeneración, y en donde el RON del producto es al menos 92;

15 en donde la edad del catalizador es la masa de olefina alimentada al reactor dividida entre la masa de catalizador.

11. El catalizador de alquilación de la reivindicación 10, en donde el catalizador comprende 0,1% en peso a 5% en peso de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ni y combinaciones de los mismos.

20 12. El catalizador de alquilación de cualquiera de las reivindicaciones 10-11, donde el parámetro de vida útil del catalizador se define como la edad del catalizador cuando la conversión de olefina se encuentra por debajo de 90% usando una prueba donde el catalizador ácido sólido se carga en un reactor de lecho fijo de forma que  $dT/dP > 10$  (diámetro del tubo con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y  $L/dP > 50$  (longitud del lecho de catalizador con respecto al diámetro de las partículas de catalizador) y se expone a un flujo que comprende una corriente de alimentación que comprende una relación molar de 100:1 de isobutano:n-butenos a 60 °C y 2070 kPa manométricos (300 psig) sin regeneración, y en donde el RON del producto es al menos 92.

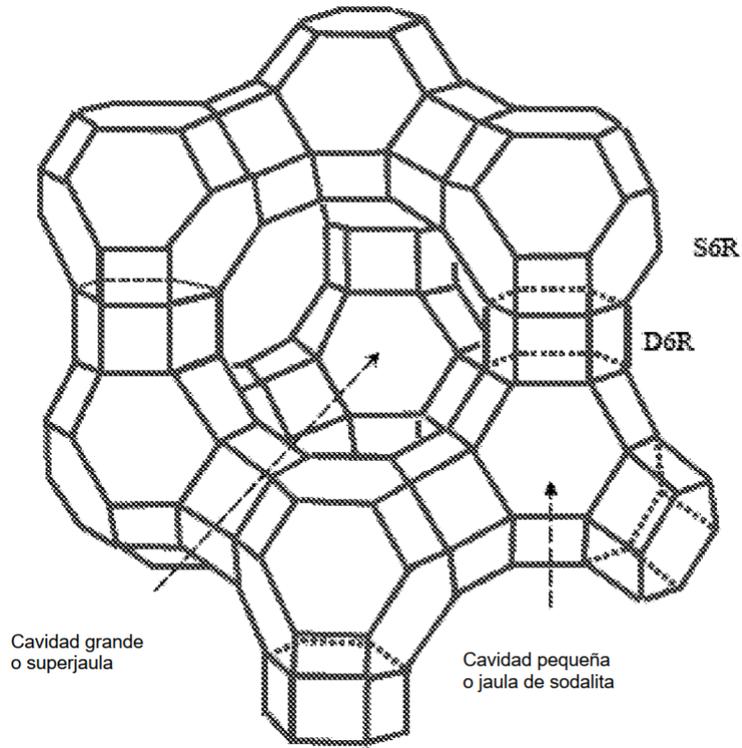


Fig. 1

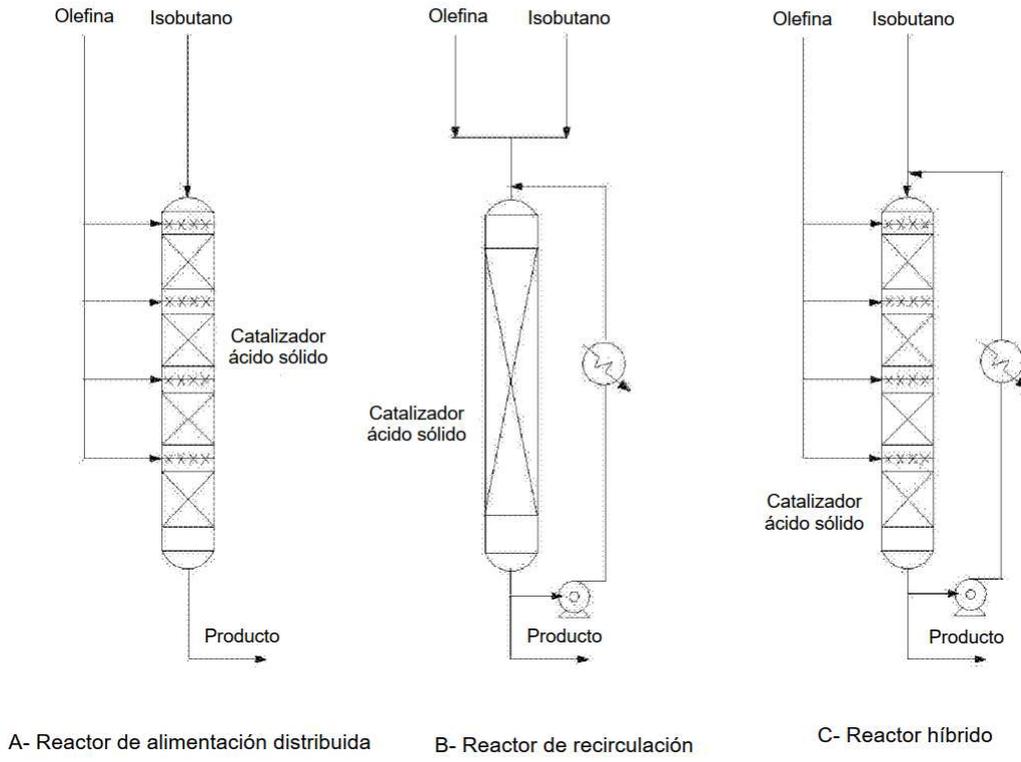


Fig. 2

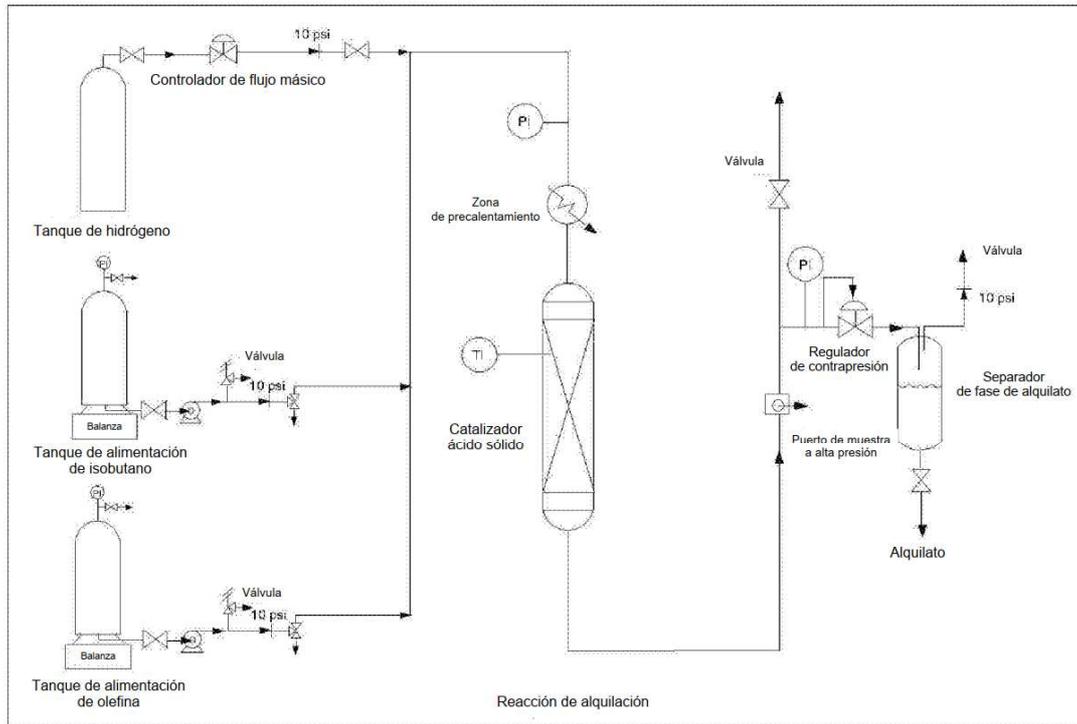
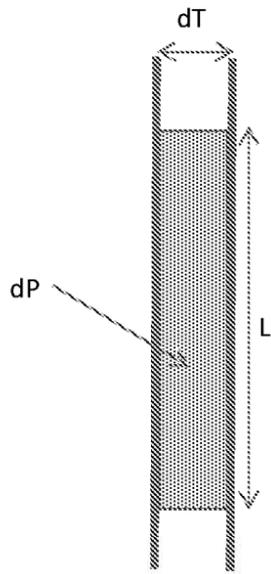


Fig. 3



$dT/dP > 10$

$L/dP > 50$

Fig. 4

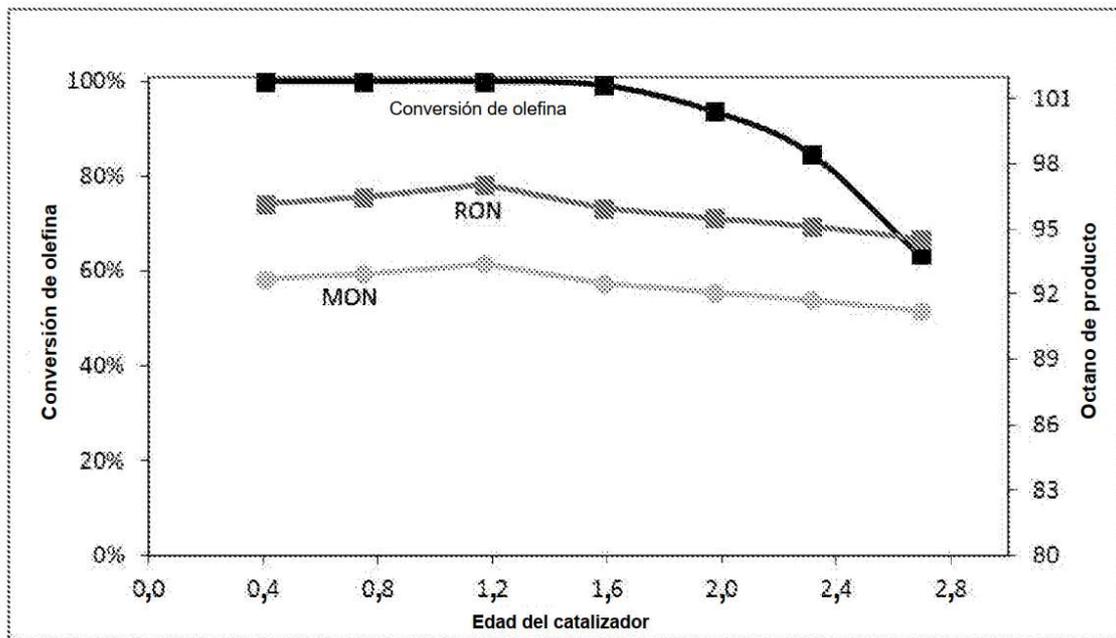


Fig. 5

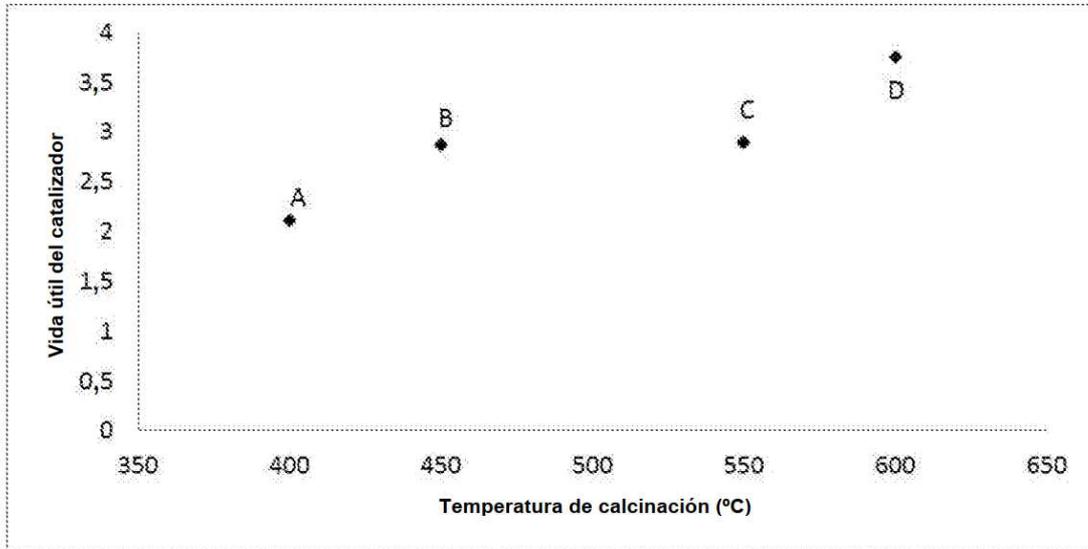


Fig. 6

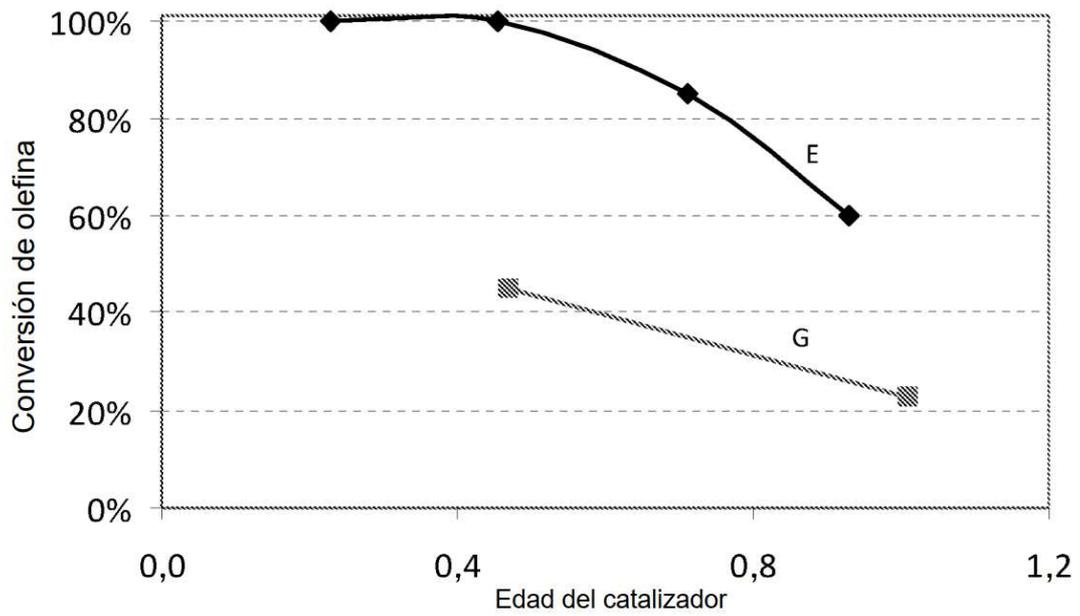


Fig. 7

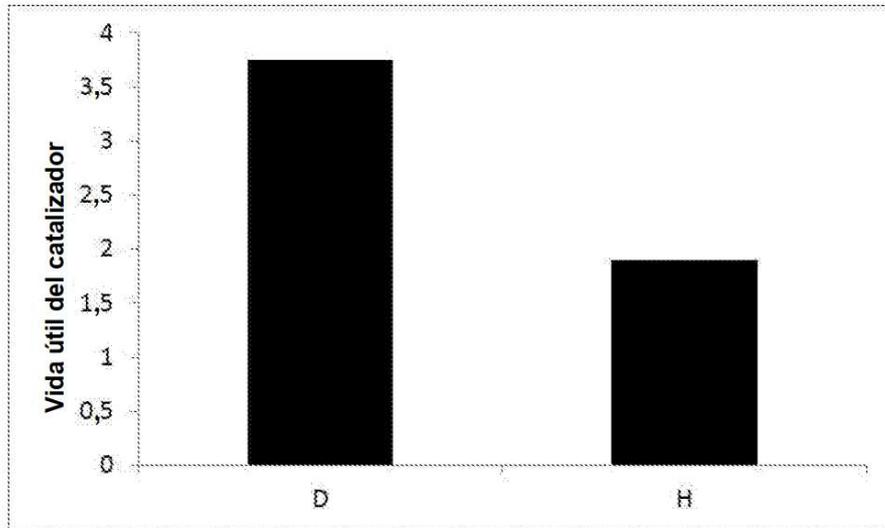


Fig. 8

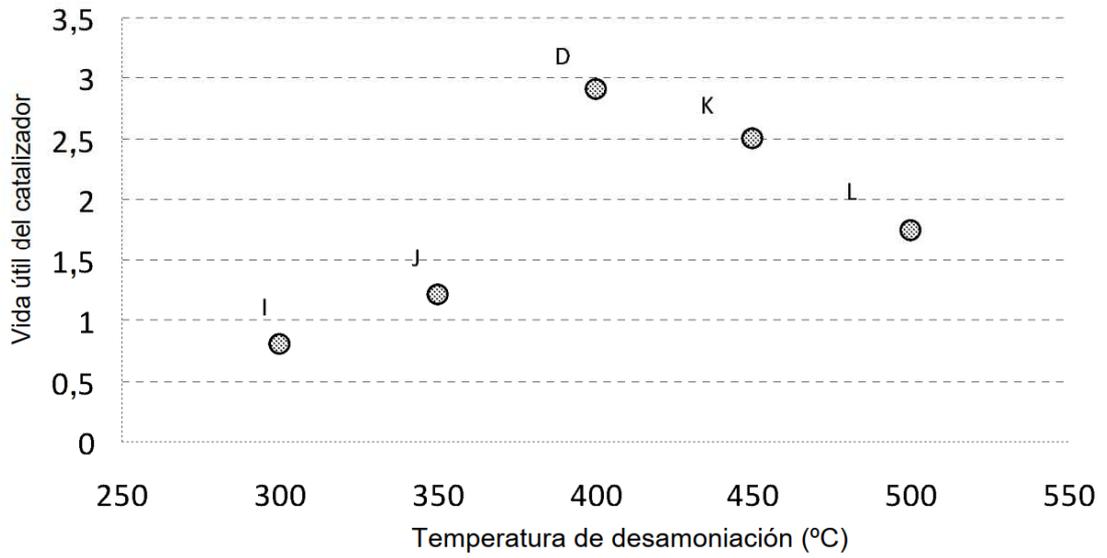


Fig. 9

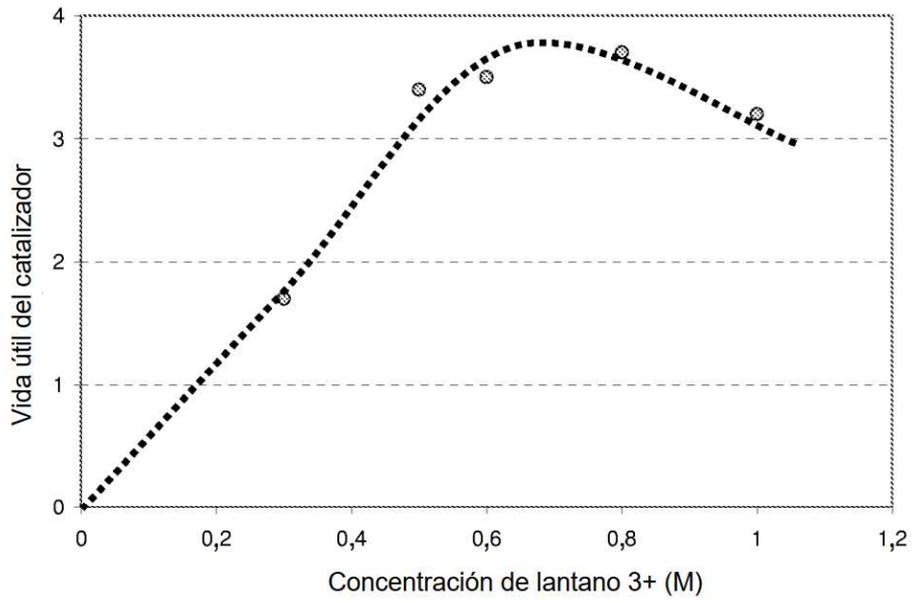


Fig. 10

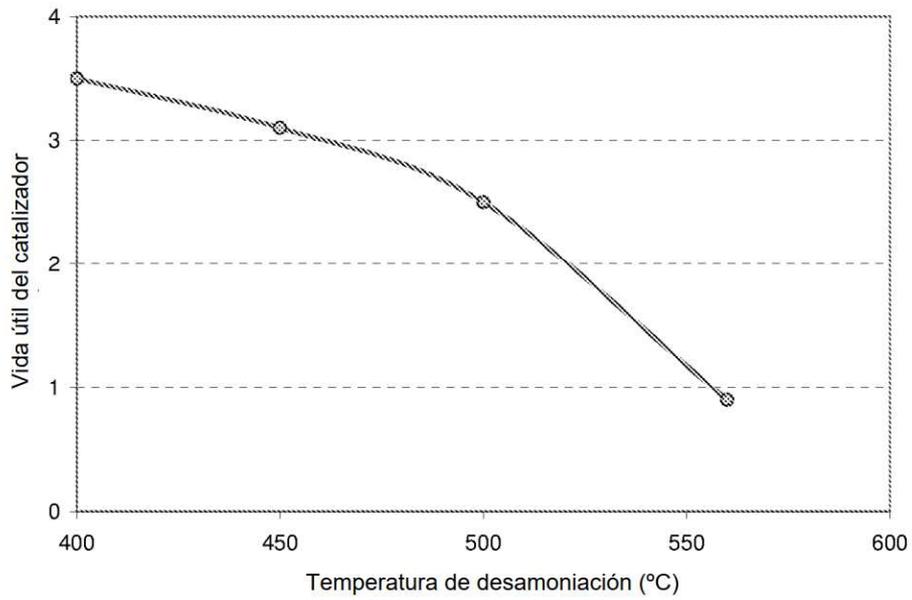


Fig. 11

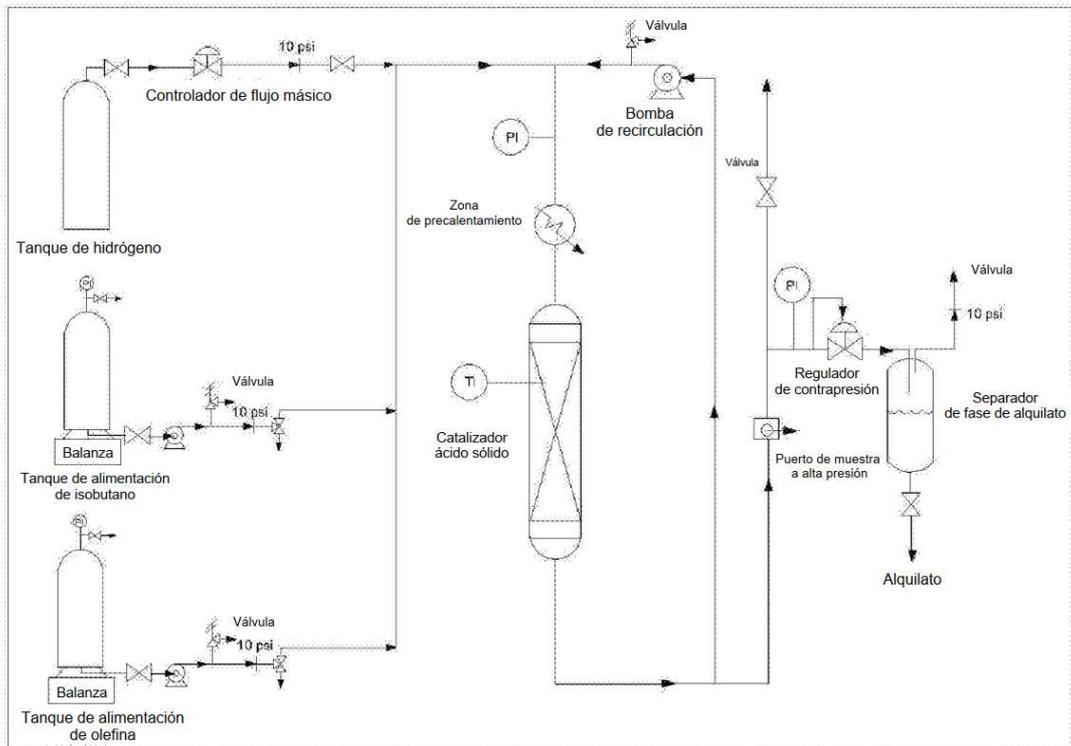


Fig. 12

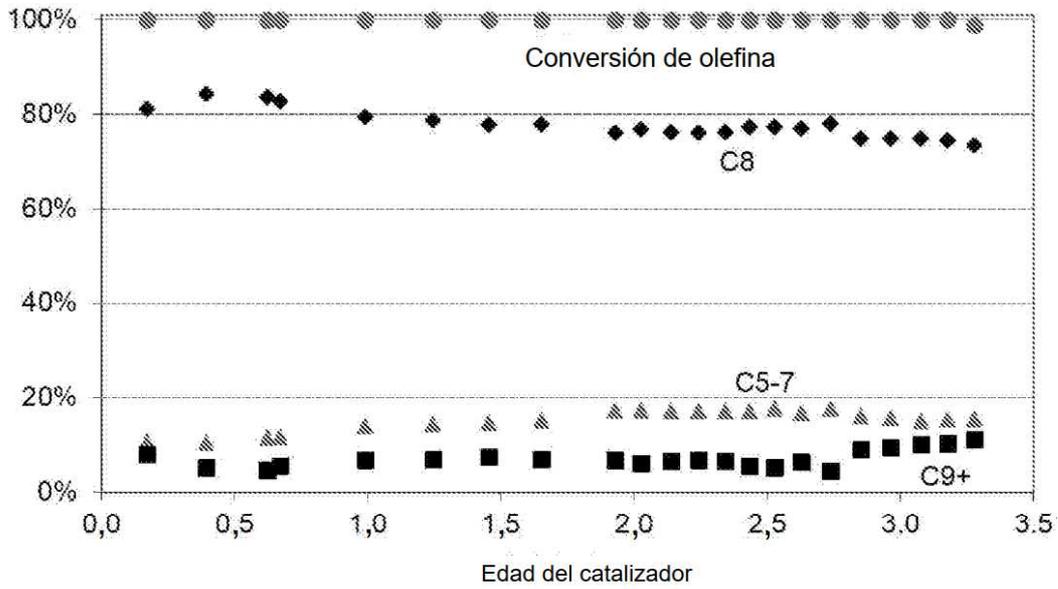


Fig. 13

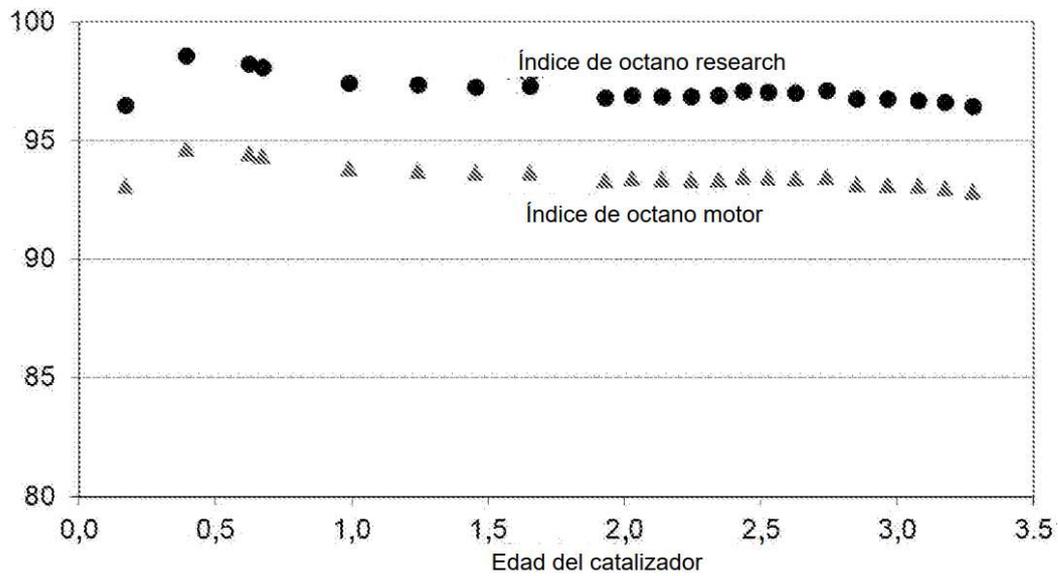


Fig. 14

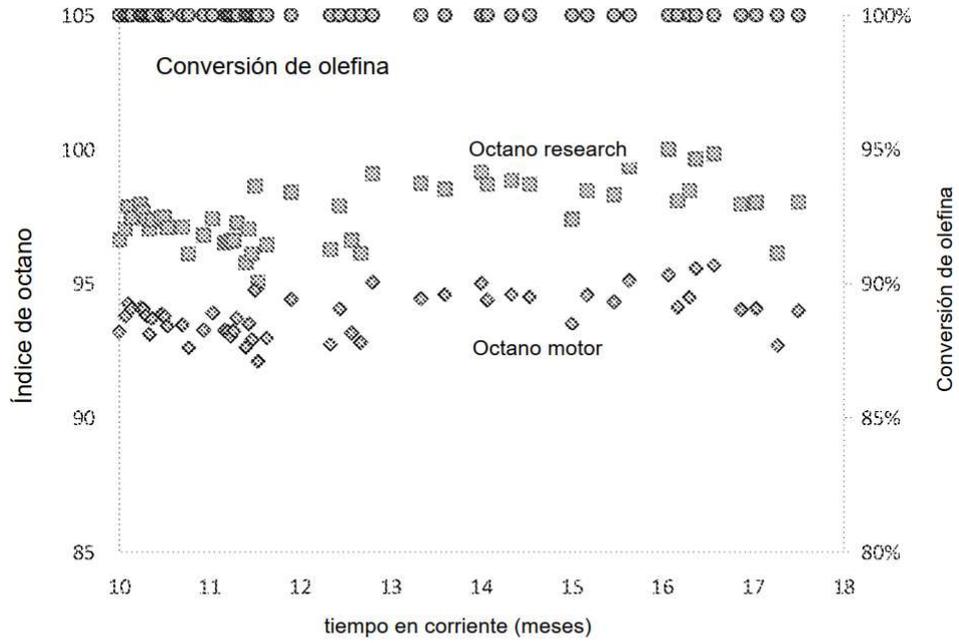


Fig. 15

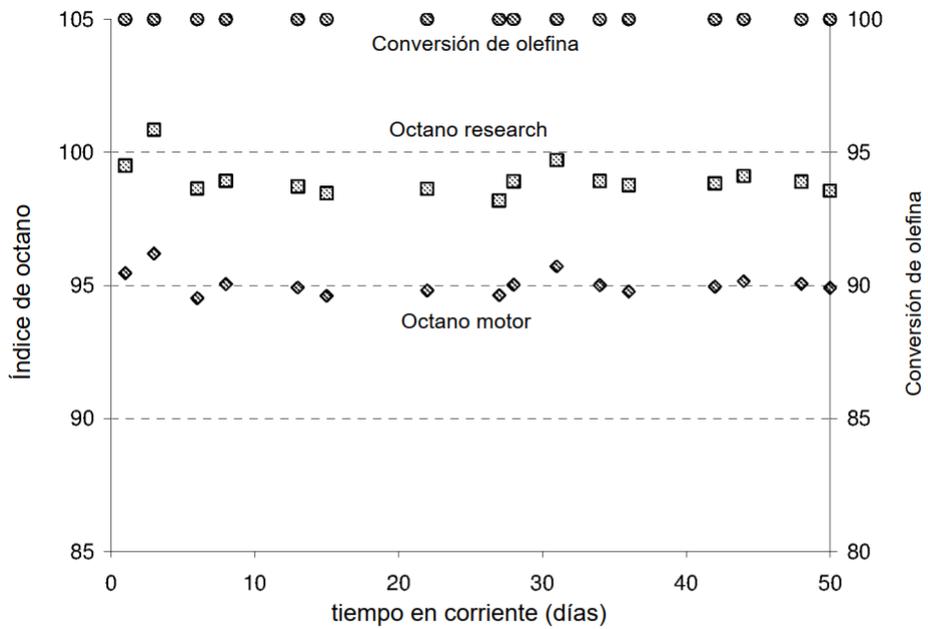


Fig. 16

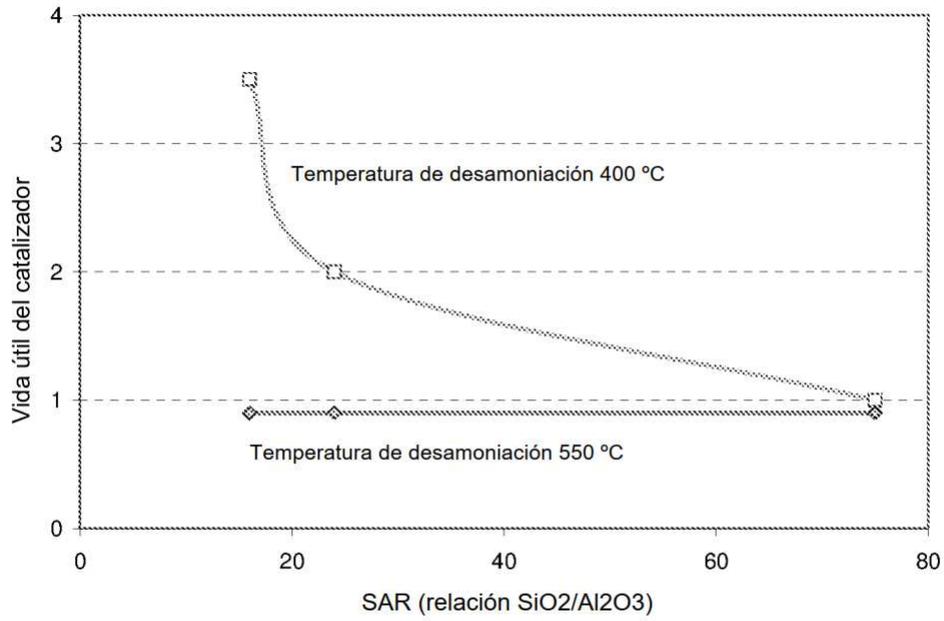


Fig. 17

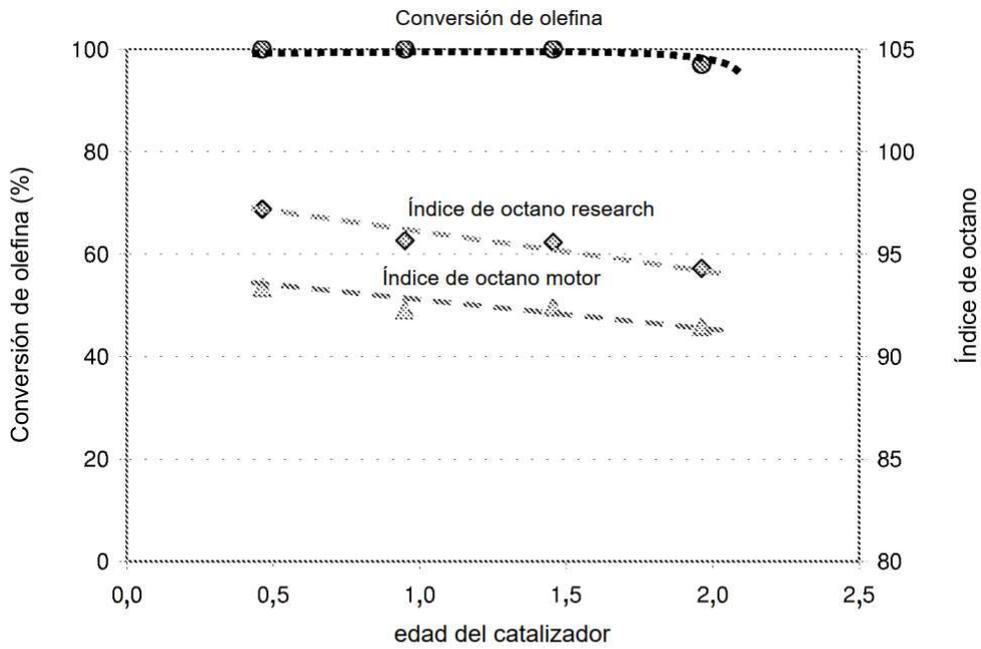


Fig. 18