

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 238**

51 Int. Cl.:  
**B01J 29/06** (2006.01)  
**B01J 27/045** (2006.01)  
**B01J 37/20** (2006.01)  
**C07C 2/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02079301 .4**  
96 Fecha de presentación: **16.10.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1308207**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2003**

54 Título: **CATALIZADOR DE ALQUILACIÓN QUE CONTIENE AZUFRE Y SU USO.**

30 Prioridad:  
**06.11.2001 EP 01204218**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.12.2011**

73 Titular/es:  
**ALBEMARLE NETHERLANDS B.V.**  
**BARCHMAN WUYTIERSLAAN 10**  
**3818 LH AMERSFOORT, NL**

72 Inventor/es:  
**Broekhoven, Emanuel Hermanus y**  
**Bogaard, Pieter**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 371 238 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

Catalizador de alquilación que contiene azufre y su uso

- 5 La presente invención pertenece a un proceso para la alquilación de una alimentación de hidrocarburo que comprende el contacto de la alimentación de hidrocarburo a ser alquilada con un agente de alquilación en presencia de un catalizador que comprende un ácido sólido y un componente de hidrogenación. La invención se refiere además a un catalizador adecuado para dicho proceso, y a un proceso para la preparación de dicho catalizador.
- 10 Dentro de la estructura de la presente invención, el término alquilación se refiere a la reacción de un compuesto de que se puede alquilar, tal como un hidrocarburo aromático o saturado, con un agente de alquilación, tal como una olefina. Sin desear limitar el alcance de la invención, además ilustraremos la invención al discutir la alquilación de hidrocarburos saturados, en general hidrocarburos saturados ramificados, con una olefina para dar hidrocarburos saturados altamente ramificados con un peso molecular más alto. Hidrocarburos no contienen átomos diferentes de hidrógeno y carbono.
- 15 Esta reacción es de interés ya que hace posible obtener, a través de la alquilación de isobutano con una olefina que contiene 2-6 átomos de carbono, un alquilato que tiene un número de octano alto y que experimenta ebullición en el intervalo de la gasolina. A diferencia de la gasolina obtenida por el craqueo de fracciones de petróleo más pesadas tales como gas y residuo atmosférico, gasolina obtenida por la alquilación es esencialmente libre de contaminantes tales como azufre y nitrógeno y tiene características de combustión limpias. Sus altas propiedades anti-detonante, representadas por el número alto de octanos, disminuyen la necesidad de agregar compuestos anti-detonantes dañinos para el ambiente tales como aromáticos o plomo. También, a diferencia de la gasolina obtenida la reformar nafta o mediante craqueo de fracciones más pesadas de petróleo, el alquilato contiene menos si es que hay aromáticos u olefinas, que, hablando desde el punto de vista ambiental, es una ventaja adicional.
- 20 La reacción de alquilación es catalizada con ácido. En la actualidad, en el equipo de alquilación comercial se hace uso de catalizadores de ácido líquido tales como ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno. El uso de dichos catalizadores se pretende con un amplio intervalo de problemas. Por ejemplo, ácido sulfúrico y fluoruro de hidrógeno son altamente corrosivos, de modo que el equipo usado tiene que cumplir los altos requerimientos de calidad. Ya que la presencia de materiales altamente corrosivos en el combustible resultante es objetable, el ácido restante se tiene que eliminar del alquilato. También, debido a que las separaciones de fase tienen que realizarse, el proceso se complica y de esta manera se torna costoso. Además, hay siempre el riesgo de que las sustancias tóxicas tales como fluoruro de hidrógeno se emitan.
- 25 Un desarrollo más nuevo en este campo es el uso de catalizadores sólidos de ácido, tales como catalizadores que contiene zeolita. WO 98/23560 describe el uso de un catalizador que contiene una zeolita, tal como una zeolita Y, un metal noble del grupo VIII, por ejemplo, platino o paladio, como el componente de hidrogenación, y opcionalmente un material de matriz, tal como alúmina, en la alquilación de hidrocarburos.
- 30 Ahora sorprendentemente se ha encontrado que si un catalizador que comprende un ácido sólido, un componente de hidrogenación que consta esencialmente de uno o más de los metales nobles del Grupo VIII, y al menos 0.05% en peso de azufre, con base en el peso total de la composición del catalizador, se usa en el proceso de alquilación, la selectividad del catalizador se puede incrementar considerablemente, mientras la actividad permanece esencialmente sin cambio en comparación con un catalizador comparable sin azufre. Esto es verdaderamente sorprendente, ya que las personas con experiencia pueden esperar que el azufre destruya la actividad catalítica y selectividad de catalizadores con un componente de hidrogenación que consta esencialmente de uno o más metales nobles del Grupo VIII. Ver, por ejemplo, J. Biswas, et al., Catal. Rev. – Sci. Eng. 30 (1988) 161-247.
- 35 La presente invención se describe en detalle abajo.
- 40 El catalizador
- 45 El catalizador usado en el proceso se define en las reivindicaciones anexadas a este y comprende un ácido sólido, un componente de hidrogenación que consta esencialmente de uno o más metales nobles del Grupo VIII, y 0.05-1% en peso de azufre, con base en el peso total de la composición del catalizador.
- 50 El ácido sólido es una zeolita seleccionada del grupo que consta de un ácido sólido preferido que es zeolita Y con un tamaño celular unitario de 24.34-24.72 angstroms.
- 55 Como se estableció antes, el componente de hidrogenación contenido en el catalizador consiste esencialmente de uno o más metales nobles del Grupo VIII, tal como platino, paladio o una combinación de platino y paladio. Preferiblemente, uno de los metales nobles del Grupo VIII contenidos en el catalizador es platino.
- 60 Por la frase el componente de hidrogenación contenido en el catalizador consiste esencialmente de uno o más metales nobles del Grupo VIII se entiende que los metales de hidrogenación diferentes de los metales nobles del Grupo VIII están esencialmente ausentes del catalizador. Metales de hidrogenación típicos que de esta manera están ausentes del
- 65

- 5 catalizador son cualquiera de los metales diferentes de los metales nobles del Grupo VIII que son capaces de hidrogenar los compuestos de hidrocarburo insaturados bajo las condiciones de proceso dados abajo, tales como metales no nobles del Grupo VIII, por ejemplo, cobalto y níquel, metales del grupo VIB, por ejemplo, molibdeno y tungsteno o metales de hidrogenación seleccionados del grupo de metales de tierras raras. Sin embargo, la frase el componente de hidrogenación contenido en el catalizador consiste esencialmente de metales nobles del Grupo VIII no excluye los metales de hidrogenación diferentes de los metales nobles del Grupo VIII que están presentes como impurezas en pequeñas cantidades, siempre que no tengan influencia en el desempeño del catalizador.
- 10 El componente de hidrogenación está presente en una cantidad de 0.01 a 2% en peso, preferiblemente 0.1 a 1% en peso, según se calcula como metal y con base en el peso total de la composición de catalizador.
- 15 Aparte del ácido sólido y el componente de hidrogenación, el catalizador contiene 0.05-1, 0.05-0.5, y más preferiblemente 0.1-0.25% en peso de azufre, con base en el peso total de la composición del catalizador y se calcula como S. Estas cantidades no incluyen algún azufre, por ejemplo, en la forma de sulfato o sulfonato, presente o en el ácido sólido antes de su combinación con el componente de hidrogenación.
- 20 El 0.05-1% en peso de azufre puede estar presente en varias formas, por ejemplo, como azufre elemental, como sulfato, como compuestos que contienen azufre orgánico, o sus combinaciones.
- 25 El 0.05-1% en peso de azufre se puede incorporar durante el contacto del componente de hidrogenación con el ácido sólido, durante una etapa separada que comprende el contacto del material que comprende el ácido sólido y el componente de hidrogenación con un compuesto que contiene azufre, o una combinación de los mismos. Preferiblemente, azufre se incorpora durante el contacto del material que comprende el ácido sólido y el componente de hidrogenación con un compuesto que contiene azufre.
- 30 El 0.05-1% en peso de azufre preferiblemente está presente en y alrededor del componente de hidrogenación, pero también está presente (parcialmente) en otras partes del catalizador. Por ejemplo, 0.05-1% en peso de azufre puede estar presente como azufre en el componente de hidrogenación, como sulfato en el ácido sólido, como el compuesto que contiene azufre orgánico en el componente de hidrogenación, etc. Combinaciones de los mismos también son posibles.
- 35 El catalizador adicionalmente puede comprender un material de matriz. Ejemplos de materiales de matriz son alúmina, sílice, titanía, zirconia, arcillas, y sus mezclas. Materiales de matriz que comprenden alúmina generalmente se prefieren. Preferiblemente, el catalizador comprende 2-98% en peso del ácido sólido y 98-2% en peso del material de matriz, con base en el peso total del ácido sólido y el material de matriz presente en el catalizador. Más preferiblemente, el catalizador comprende 10-90% en peso del ácido sólido y 90-10% en peso del material de matriz, con base en el peso total del ácido sólido y el material de matriz contenido en el catalizador. Aún más preferiblemente, el catalizador comprende 10-80% en peso del ácido sólido y 80-10% en peso del material de matriz, más preferiblemente 60-90% en peso del ácido sólido y 10-90% en peso del material de matriz, con base en el peso total del ácido sólido y el material de matriz contenido en el catalizador.
- 40 El catalizador no contiene un componente de halógeno.
- 45 Preferiblemente, el catalizador comprende partículas de catalizador en donde la relación entre (i) el volumen en los poros del catalizador con un diámetro de 40-8000 nm (en lo siguiente "macroporos") y (ii) la longitud específica de las partículas del catalizador está en el intervalo de 0.01-0.90 ml/(g\*mm) y en donde el catalizador tienen un volumen de poro total de al menos 0.20 ml/g.
- 50 La longitud específica de una partícula de catalizador se define como la relación entre el volumen geométrico y la superficie geométrica de la parte sólida de esta partícula de catalizador. La determinación del volumen geométrico y la superficie geométrica se conoce por la persona con experiencia en la técnica y se puede realizar, por ejemplo, como se describe en DE 2354558.
- 55 El volumen del macroporo así como el volumen de poro total se determina por medio de intrusión de mercurio en la base de la ecuación Washburn que cubre los poros con un diámetro de 3.6-8000 nm.
- 60 Preferiblemente, la relación entre el volumen en macroporos y la longitud específica es arriba de 0.20 ml/(g\*mm), más preferiblemente arriba de 0.30 ml/(g\*mm), y aún más preferiblemente arriba de 0.40 ml/(g\*mm), así como preferiblemente debajo de 0.80 ml/(g\*mm).
- 65 Se prefiere además que el catalizador tenga un volumen de poro de al menos 0.23 ml/g y más preferiblemente de al menos 0.25 ml/g.
- Las partículas de catalizador comprendidas en el catalizador preferiblemente tiene n una longitud específica de al menos 0.10 mm, más preferiblemente de al menos 0.16 mm, y más preferiblemente yace en 2.0 mm, más preferiblemente en 1.0 mm y más preferiblemente en 0.6 mm.

El volumen en macroporos preferiblemente es al menos 0.05 ml/g, más preferiblemente al menos 0.08 ml/g, y preferiblemente debajo de 0.30 ml/g, más preferiblemente debajo de 0.25 ml/g.

5 Las partículas del catalizador pueden tener muchas formas diferentes, incluyendo esferas, cilindros, anillos, y poli-  
lóbulos simétricos y asimétricos, por ejemplo tri- y cuadrulóbulos. Preferiblemente, las partículas de catalizador tienen un  
diámetro de partícula promedio de al menos 0.5 mm, más preferiblemente de al menos 0.8 mm, y más preferiblemente  
10 de al menos 1.0 mm. El límite superior del diámetro de partícula promedio preferiblemente yace en 10.0 mm, más  
preferiblemente en 5.0 mm, aún más preferiblemente en 3.0 mm.

#### Proceso de preparación

El catalizador usado en el proceso de alquilación de acuerdo a la invención se puede preparar mediante el contacto de un material que comprende el ácido sólido y el componente de hidrogenación con un compuesto que contiene azufre.

15 El material comprende el ácido sólido y el componente de hidrogenación se puede preparar mediante procesos conocidos en la técnica. Un proceso típico comprende las etapas sucesivas de

(i) formación, por ejemplo, extrusión del ácido sólido, opcionalmente después del mezclado con un material de matriz, para formar partículas,

20 (ii) calcinación de las partículas resultantes, y

25 (iii) incorporación del componente de hidrogenación en las partículas calcinadas mediante, por ejemplo, impregnación de las partículas con una solución de uno o más metales nobles del Grupo VIII y/o mediante intercambio de iones (competitivo).

Alternativamente, el material que comprende el ácido sólido y el componente de hidrogenación puede, por ejemplo, prepararse mediante un proceso que comprende las etapas sucesivas de

30 (i) incorporación del componente de hidrogenación en el ácido sólido o en una mezcla del ácido sólido y el material de matriz, y

(ii) formación, por ejemplo, extrusión del material resultante para formar partículas.

35 Preferiblemente, el material comprende el ácido sólido y el componente de hidrogenación se calcina y posteriormente se reduce antes de estar en contacto con el compuesto que contiene azufre. En la modalidad de proceso formador anterior, las etapas se pueden realizar como las etapas (iv) y (v). En la última modalidad de proceso anterior, estas etapas se pueden realizar como las etapas (iii) y (iv).

40 Como se establece anteriormente, posterior a la preparación del material que comprende el ácido sólido y el componente de hidrogenación, el material es sulfurado al ponerlo en contacto con un compuesto que contiene azufre. Compuestos que contienen azufre usuales son H<sub>2</sub>S, COS, mercaptanos (por ejemplo, CH<sub>3</sub>SH), sulfuros, disulfuros (por ejemplo, dimetilsulfuro y dimetildisulfuro) y polisulfuros orgánicos, generalmente representados como R<sub>1</sub>(S)<sub>n</sub>R<sub>2</sub>.

45 El material se puede poner en contacto con un compuesto que contiene azufre en varias maneras. Por ejemplo, el compuesto que contiene azufre se mezcla o disuelve en un hidrocarburo y la solución resultante se pone en contacto con el catalizador para ser sulfurado. Hidrocarburos adecuados son, por ejemplo parafinas tal como isobutano.

50 Este contacto se puede realizar antes del uso del catalizador resultante en el proceso de alquilación o durante el proceso de alquilación. En el último caso el compuesto que contiene azufre se añade a la alimentación de hidrocarburo a ser alquilada. La alimentación de hidrocarburo así formada que comprende un compuesto que contiene azufre después se puede usar durante el proceso de alquilación completo o solamente en la primera parte del proceso, por ejemplo arriba de la primera regeneración ligera.

55 Así, la presente invención describe (i) un proceso para la alquilación de una alimentación de hidrocarburo en la presencia del catalizador que hace contacto con un compuesto que contiene azufre antes del uso y (ii) un proceso para la alquilación de hidrocarburos con un catalizador que comprende un ácido sólido y un componente de hidrogenación que consiste esencialmente de uno o más metales nobles del Grupo VIII, en donde la alimentación de hidrocarburo comprende un compuesto que contiene azufre.

60 Si el catalizador hace contacto con el compuesto que contiene azufre antes del uso, una etapa de activación posterior se puede requerir, por ejemplo una etapa de reducción. Dicha etapa de reducción se puede realizar con hidrógeno.

#### Proceso de alquilación

65 Preferiblemente, el hidrocarburo a ser alquilado en el proceso de alquilación es un hidrocarburo saturado ramificado tal

como un isoalcano que tiene 4-10 átomos de carbono. Ejemplos son isobutano, isopentano, isohexano o sus mezclas, con isobutano siendo más preferido. El agente de alquilación es preferiblemente una olefina que tiene 2-10 átomos de carbono, preferiblemente 2-6 átomos de carbono, aún más preferiblemente 3-5 átomos de carbono, y más preferiblemente 4 átomos de carbono. Más preferiblemente, el proceso de alquilación consiste de la alquilación de isobutano con butenos.

Como será evidente para la persona con experiencia, el proceso de alquilación puede tomar cualquier forma adecuada, que incluye procesos de lecho fluido, procesos de suspensión, y procesos de lecho fijo. El proceso se puede llevar a cabo en un número de lechos y/o reactores, cada uno con la adición separada de agente de alquilación, si es deseable. En dicho caso, el proceso de la invención se puede llevar a cabo en cada lecho separado o reactor.

Condiciones de proceso adecuadas son conocidas por la persona con experiencia. Preferiblemente, un proceso de alquilación como se discute en WO 98/23560 se aplica. Las condiciones del proceso aplicadas en el proceso presente se resumen en el siguiente cuadro:

	Intervalo de temperatura [°C]	Intervalo de presión [bar]	Relación molar de hidrocarburo a agentes de alquilación
Preferido	-40 - 250	1-100	5:1-5,000:1
Más preferido	20 - 150	5-40	50:1-1,000:1
Más preferido	65 - 95	15-30	150:1-750:1

Opcionalmente, en el proceso anterior el catalizador se puede someter a una regeneración a alta temperatura con hidrógeno en la fase de gas. Esta regeneración a alta temperatura preferiblemente se lleva a cabo de al menos 150°C, más preferiblemente a 150°-600°C, y más preferiblemente a 200°-400°C. Para detalles de este proceso de regeneración, se hace referencia a WO 98/23560, y en particular a la página 4, líneas 12-19. La regeneración a alta temperatura puede, por ejemplo, ser aplicada periódicamente al proceso de alquilación o, de manera alternativa, el catalizador se puede someter a este tratamiento de regeneración a alta temperatura después de hacer contacto con el compuesto que contiene azufre y antes de hacer contacto con la alimentación de hidrocarburo y el agente de alquilación.

Preferiblemente, además del tratamiento de regeneración a alta temperatura una regeneración más suave se aplica durante el proceso de alquilación, tal como se describe en WO 98/23560, en particular página 9, línea 13 hasta página 13, línea 2. Más en particular, durante el proceso de alquilación el catalizador preferiblemente se somete de manera intermitente a una etapa de regeneración al hacer contacto con una alimentación que contiene un hidrocarburo e hidrógeno, con dicha regeneración preferiblemente siendo llevada a cabo a 90% o menos, más preferiblemente a 60% o menos, aún más preferiblemente a 20% o menos, y más preferiblemente a 10% o menos del ciclo activo del catalizador. El ciclo activo del catalizador se define como el tiempo del inicio de la alimentación del agente de alquilación al momento cuando, en comparación con el agente de alquilación añadido a la sección de reactor que contiene catalizador, 20% del agente de alquilación deja la sección de reactor que contiene catalizador sin ser convertida, no contando la isomerización detrás de la molécula.

La calidad del producto alquilado obtenido en el proceso de acuerdo con la invención se puede medir por su número de octano de búsqueda (RON). El RON es una medida del grado antidetonante de gasolina y/o constituyentes de gasolina. Entre más alto es el RON, será más favorable el grado antidetonante. Dependiendo del tipo de motor de gasolina, generalmente hablando de un grado antidetonante más alto es de ventaja cuando llega al trabajo del motor. El producto obtenido en el proceso de acuerdo con la invención preferiblemente tiene un RON de 90 o mayor, más preferiblemente de 92 o mayor, más preferiblemente 94 o mayor. El RON se obtiene al determinar, por ejemplo, vía cromatografía de gas, los porcentajes en volumen de varios hidrocarburos en el producto. Los porcentajes en volumen después se multiplican por la contribución de RON y se añaden arriba.

Ejemplos de compuestos con un RON de 90 o mayor son isopentano, 2,2-dimetil butano, 2,3-dimetil butano, trimetil butano, 2,3-dimetil pentano, 2,2,4-trimetil pentano, 2,2,3-trimetil pentano, 2,3,4-trimetil pentano, 2,3,3-trimetil pentano y 2,2,5-trimetil hexano.

Un parámetro relevante relacionado para calidad de producto es la relación de la cantidad de trimetil pentanos formados (TMP) a la cantidad de dimetil hexanos formados (DMH). Trimetil pentanos tienen un RON de aproximadamente 100-110. Dimetil hexanos tienen un RON de aproximadamente 60-70. Consecutivamente, para obtener un alquilato con un número de octanos alto, se desea la relación TMP/DMH tan alta como sea posible. El proceso de acuerdo con la invención hace posible obtener un producto que tiene una relación de TMP/DMH de al menos 2, preferiblemente de al menos 3, más preferiblemente de al menos 4.

El proceso de alquilación de acuerdo con la invención resulta en una alta conversión del agente de alquilación (la cantidad de agente de alquilación en la alimentación se convierte en la reacción), un rendimiento de alquilato C5+ alto (la cantidad en peso de alquilato C5+ producido dividido por el peso completo del agente de alquilación consumado), y una buena estabilidad, mientras la selectividad se caracteriza por el RON y la relación TMP/DMH ha mejorado sobre el

catalizador no sulfurado.

La invención será descrita a manera de los ejemplos dados a continuación posteriormente.

## 5 Ejemplos

### Proceso de prueba general

10 Una cantidad de catalizador que corresponde a 5 gramos de zeolita calcinada a 400°C se pone en un cilindro de medición de 50 ml con un diámetro interno de 2.5 cm. Partículas de carborundo con un tamaño de partícula de malla 16 se añade a un volumen total de 30 ml. El catalizador y partículas de carborundo se mezclan cuidadosamente. En un reactor con un diámetro interno de 15 mm, equipado con un termo pozo con un diámetro externo de 3mm en el centro del reactor, el fondo de 17 cm se llena con partículas de carborundo con un diámetro de malla 16, que se convierte con una capa delgada de lana de vidrio. Entonces, la mezcla de catalizador y partículas de carborundo se añaden, seguido por los vacíos grandes en el lecho de catalizador siendo llenados con carborundo fino (malla 100), mientras se tapa contra el reactor. La capa catalizadora se cubre con una capa delgada de lana de vidrio, y se termina con partículas de carborundo de malla 16.

20 Después de ser cerrado y purgado con nitrógeno, el reactor se pasa bajo un flujo de H<sub>2</sub> de 1 NI/min y se calienta a 90°C bajo presión atmosférica. La temperatura de reacción después se eleva a 200°C en aproximadamente 45 minutos. Después de 1 hora a 200°C la temperatura se eleva a 400°C a una velocidad de 2°C/min, y el reactor se mantiene a esta temperatura por hora y media. Posteriormente, la temperatura de reacción se deja caer durante la noche a 90°C, que es la temperatura de reacción. Después, la presión se mantiene a 21 bar, y un flujo de isobutano, seguido por un flujo de una mezcla de 2% de cis-2-buteno en isobutano, se pone sobre el catalizador.

25 Los catalizadores se analizan a una temperatura de 90°C, una presión de 21 bar, una relación de isobutano a cis-2-butano de 50:1, y una velocidad de espacio de peso de olefina (WHSV), calculado en zeolita total de 0.4 h<sup>-1</sup>.

30 Corridas de ruptura se realizan, seguidas cada vez por la regeneración del catalizador con hidrógeno gaseoso a 250°C y 21 bar. Con este proceso sucesivas corridas de ruptura con la misma muestra de catalizador se pueden realizar.

35 Un parámetro que indica la estabilidad y actividad del catalizador es el catage antes de la ruptura de olefina. El catage se calcula como sigue. Multiplicando el rendimiento del alquilato C5+, expresado como relación, por la velocidad de espacio de la olefina proporciona el rendimiento de alquilato C5+ expresado en gramos de alquilato C5+ por hora por gramo de catalizador. Multiplicando este rendimiento de alquilato C5+ por el número de horas de producción proporciona el catage.

### EJEMPLO COMPARATIVO A

40 Un catalizador que comprende un 70% en peso de USY-zeolita, 0.34% en peso de platino, y 30% en peso de alúmina se analiza de acuerdo con el proceso de prueba general descrito anteriormente. El desempeño catalítico se proporciona en el cuadro posterior.

### EJEMPLO 1

45 Experimento 1A

50 Después de la regeneración con H<sub>2</sub> a 250°C el catalizador usado en el ejemplo comparativo A es nuevamente analizado de acuerdo con el proceso de prueba general descrito anteriormente. Sin embargo, en este caso el catalizador se pone en contacto durante 200 minutos con una alimentación de isobutano y olefina, que también contiene 1,200 ppm de S en la forma de H<sub>2</sub>S.

### Experimento 1B

55 Después de la regeneración en hidrógeno a 250°C, el catalizador usado en el experimento 1A se analiza nuevamente de acuerdo con el proceso de prueba general durante 200 minutos con una alimentación que contiene 1,200 ppm de S en la forma de H<sub>2</sub>S.

### Experimento 1C

60 El catalizador usado en el experimento 1B se regenera nuevamente y se analiza de acuerdo con el experimento 1B.

### Experimento 1D

65 El catalizador usado en el experimento 1C se regenera nuevamente y se analiza de acuerdo con el experimento 1B.

Experimento 1E

El catalizador usado en el experimento 1D se regenera nuevamente en hidrógeno a 250°C. El catalizador se analiza posteriormente de acuerdo con el proceso de prueba general, es decir, sin azufre en la alimentación de isobutano.

El catage, RON, y TMP/DMH obtenidos en estos experimentos se proporcionan en el cuadro de abajo. Después de la prueba el catalizador contiene 0.25% en peso de azufre.

Discusión

El desempeño catalítico de los catalizadores de los ejemplos anteriores se resume en el siguiente cuadro:

	Catage (g C <sub>5</sub> +/g catalizador)	RON	TMP/DMH
Ejemplo comparativo A	>2.00	89.70	2.4
Experimento 1A	0.91	90.86	2.8
Experimento 1B	0.93	90.74	2.7
Experimento 1C	0.97	90.76	2.7
Experimento 1D	1.04	91.26	2.9
Experimento 1E	>2.00	91.02	2.8

Para este cuadro es claro que la presencia de azufre en la alimentación de isobutano (experimentos 1A-1D) tiene una influencia negativa en el catage. Sin embargo, sorpresivamente, la selectividad del catalizador incrementa con la presencia de azufre en la alimentación.

Este cuadro también muestra que al usar un catalizador sulfurado en la ausencia de azufre en la alimentación de isobutano (experimento 1E), el catage del catalizador regresa al nivel de un catalizador no sulfurado (Ejemplo comparativo A), mientras la selectividad queda en el nivel de experimentos 1A-1D.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un proceso para alquilación de una alimentación de hidrocarburo saturado que comprende poner en contacto la alimentación de hidrocarburo para ser alquilado con un agente de alquilación en la presencia de un catalizador que comprende:
- un ácido sólido, en donde dicho ácido sólido es una zeolita seleccionada del grupo que consiste de X-zeolitas e Y-zeolitas, que incluyen H-Y-zeolitas y USY-zeolitas;
- 10 un componente de hidrogenación que consiste esencialmente de uno o más metales nobles del Grupo VIII, dicho componente de hidrogenación estando presente en una cantidad de 0.01 a 2% en peso calculada como metal y basada en el peso total de la composición catalizadora,
- 15 0.05%-1% en peso de azufre, basado en el peso total de la composición catalizadora y calculado como S, y sin componente halógeno.
- 20 2.- Un proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación de hidrocarburo comprende un isoalcano que tiene de 4-10 átomos de carbono y el agente de alquilación comprende una olefina que comprende 2-10 átomos de carbono.
- 25 3.- Un proceso para la alquilación de una alimentación de hidrocarburo que comprende poner en contacto la alimentación de hidrocarburo saturado para ser alquilado con un agente de alquilación en la presencia de un catalizador que comprende:
- un ácido sólido, en donde dicho ácido sólido es una zeolita seleccionada del grupo que consiste de X-zeolitas e Y-zeolitas, que incluyen H-Y-zeolitas y USY-zeolitas;
- 30 un componente de hidrogenación que consiste esencialmente de uno o más metales nobles del Grupo VIII, dicho componente de hidrogenación estando presente en una cantidad de 0.01 a 2% en peso, calculada como metal y basada en el peso total de la composición catalizadora,
- 35 0.05%-1% en peso de azufre, basado en el peso total de la composición catalizadora y calculado como S, y sin componente halógeno, en donde la alimentación de hidrocarburo comprende un compuesto que contiene azufre.
- 40 4.- Un proceso según la reivindicación 3, en el que el ácido sólido comprende Y-zeolita con un tamaño de célula unitaria de 24.34 – 24.72 angstroms.
- 45 5.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el metal noble del Grupo VIII se selecciona de platino, paladio y sus mezclas.
- 6.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente de hidrógeno comprende platino.
- 50 7.- Un catalizador adecuado para el uso en la alquilación de hidrocarburos que comprende:
- una zeolita seleccionada del grupo que consiste de X-zeolitas e Y-zeolitas, que incluyen H-Y-zeolita y USY-zeolitas;
- 55 un componente de hidrogenación que consiste esencialmente de uno o más metales nobles del Grupo VIII pero comprendiendo platino en cualquier proporción, dicho componente de hidrogenación estando presente en una cantidad de 0.01 a 2% en peso calculado como metal y basado en el peso total de la composición catalizadora,
- 60 0.05%-1% en peso de azufre, basado en el peso total de la composición catalizadora y calculado como S, y sin componente halógeno.
- 8.- Un catalizador según la reivindicación 7, en la que la zeolita comprende Y-zeolita con un tamaño de célula unitaria de 24.34 – 24.72 angstroms.
- 65 9.- Un proceso para la preparación del catalizador según la reivindicación 7 o la reivindicación 8 cuyo proceso comprende la etapa de poner en contacto un material que comprende la zeolita y el componente de hidrogenación con un compuesto que contiene azufre.

10.- Un proceso según la reivindicación 9, en el que el material que comprende la zeolita y el componente de hidrogenación se calcina y posteriormente se reduce antes de ponerse en contacto con el compuesto que contiene azufre.

5 11.- Un proceso según la reivindicación 9 o 10, en el que el material que comprende la zeolita y el componente de hidrogenación se reduce después de ponerse en contacto con el compuesto que contiene azufre.