

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 700**

51 Int. Cl.:
C10G 50/00 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09380130 .6**
96 Fecha de presentación: **03.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2272939**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2011**

54 Título: **Procedimiento de oligomerización de alquenos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2012

73 Titular/es:
**BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
(50.0%)
501 Westlake Park Boulevard
Houston, TX 77079, US y
BP OIL INTERNATIONAL LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:
**CORMA, AVELINO;
MARTINEZ, CRISTINA;
DOSKOCIL, ERIC J. y
YALURIS, GEORGE**

74 Agente/Representante:
PONTI SALES, Adelaida

ES 2 391 700 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

Procedimiento de oligomerización de alquenos.

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento heterogéneo de oligomerización de alquenos para producir una fracción de hidrocarburo adecuada para su uso como combustible diésel. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento que emplea como catalizador una zeolita tratada con una solución alcalina.
- 10 **[0002]** La oligomerización de alquenos ligeros, como propeno y butenos, representa una vía industrial importante para la producción de combustibles líquidos sintéticos respetuosos con el medio ambiente, sin sulfuro ni compuestos aromáticos. Estos procedimientos permiten la producción de mezclas olefínicas en el intervalo de ebullición de la gasolina o del diésel dependiendo de la naturaleza exacta del catalizador y sus condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, es sabido que altas temperaturas ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y bajas presiones (≤ 30 bares) aumentarán el rendimiento de gasolina, mientras que bajas temperaturas y altas presiones favorecerán la formación de oligómeros más pesados en la fracción diésel.
- 15 **[0003]** La oligomerización de alquenos inferiores en un producto de la gama diésel normalmente está catalizada con ácido a través de un mecanismo de reacción en el que se piensa que están implicados iones carbeno muy reactivos que generan productos hidrocarburos tanto lineales como ramificados. Sin embargo, para obtener un producto de alta calidad es necesario limitar el grado de ramificación. Para conseguir en la técnica esto se han sugerido dos estrategias: control y modificación del sitio de catálisis en el catalizador (por ejemplo, la fuerza de su acidez y la naturaleza de su entorno local) y uso de catalizadores de zeolita especiales cuya estructura de microporo confiera "forma selectiva" en el procedimiento de oligomerización influyendo, por tanto, en las cinéticas relativas de crecimiento de la cadena lineal y ramificada.
- 20 **[0004]** Las zeolitas de poro medio del tipo pentasilos se han descrito como adecuadas para obtener destilados medios de alta calidad con una mínima ramificación. Por ejemplo, en los documentos US4227992 y US4211640 se presenta la zeolita ZSM-11 como catalizador de procedimientos de oligomerización de olefinas y se mencionan otras como ZSM-12, ZSM-21 y mordenita-TEA. En los documentos GB2106131 y GB2106533 se describe el uso de ZSM-5 y ZSM-11 para la oligomerización de olefinas gaseosas y se muestra que puede obtenerse una selectividad del 25 % en peso con respecto a un producto diésel con un índice de cetano de 75 cuando se usa la forma hidrógeno de la zeolita.
- 25 **[0005]** En el documento US5234875 se describe ZSM-23 carbonizada que daba lugar a un producto considerablemente menos ramificado que su equivalente no modificado. En el documento US5284989 se trataron tres zeolitas de poro medio, ZSM-22, 23 y 35, con ácido dicarboxílico para inactivar su acidez superficial con el propósito de producir hidrocarburos sustancialmente lineales mediante oligomerización de propileno.
- 30 **[0006]** En varias patentes (WO95/19945; WO95/22516 y US6143942) se reivindica el uso de diferentes zeolitas de poro medio, como ZSM-22, ZSM-57 o ZSM-5, solas o mezcladas, para oligomerizar olefinas ligeras y en el documento WO93/082780 una zeolita ZSM-23 tratada con colidina, que exhibía la desactivación del 25 % – 30 % de los sitios ácidos, mostraba una reducción de la ramificación del producto.
- 40 **[0007]** En el documento FR2887538A1 se describe el uso de diferentes zeolitas, MEL, ITH, MFI, NES, EUO, ERI, FER, CHA, MFS, MWW, MTT, TON y MOR, que en una primera etapa se habían desaluminizado antes, se siguió con el tratamiento con un compuesto de silicio y, finalmente, se convirtieron en la forma hidrógeno.
- 45 **[0008]** En el documento FR2894850A1 se describe el uso de las zeolitas MEL, ITH, MFI, NES, EUO, ERI, FER, CHA, MFS, MWW, MTT, TON y MOR modificadas como catalizadores en un procedimiento de oligomerización para obtener diésel o combustible de reactor. Los catalizadores se preparan impregnando la zeolita con metales de los grupos VIB y VII seguido de una deposición en fase gaseosa de SiO_2 amorfo. Los catalizadores finales se usan en su forma ácida.
- 50 **[0009]** La desilicación controlada de zeolitas se ha descrito en las publicaciones científicas tradicionales y se sabe generan mesoporosidad adicional dentro de la estructura de la zeolita (Groen y col., *Microporous and Mesoporous Materials* 69 (2004), 29 – 34; Perez-Ramirez y col., *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 2530 – 2542). En el documento WO2008/147190 se describe un procedimiento para la preparación de la zeolita mordenita mesopora sometiendo a una mordenita desaluminizada a un tratamiento alcalino para generar mesoporosidad eliminando el silicio.
- 55 **[0010]** Ahora se ha encontrado que las zeolitas que han sido tratadas con una solución alcalina acuosa muestran una semivida de catalizador mejorada y selectividad por hidrocarburos de la gama diésel cuando se usan como catalizadores de la oligomerización de olefinas.
- 60

- [0011]** Según la presente invención se proporciona un procedimiento para producir una fracción de hidrocarburo que contiene componentes que entran en ebullición en el intervalo típico del fuel; que comprende poner en contacto una materia prima que comprende uno o más alquenos C_2 a C_{10} con un catalizador de zeolita modificada que tiene una estructura microporosa unidimensional compuesta por canales formados a partir de anillos que contienen entre 8 y 12 átomos de silicio/aluminio, a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C y a una presión en el intervalo de 0,1 a 200 bares **que se caracteriza porque** el catalizador de zeolita modificada es uno de los que se han preparado tratando un precursor de zeolita correspondiente con una solución alcalina.
- 10 **[0012]** La materia prima de alquenos empleada en el proceso de la presente invención comprende uno o más hidrocarburos C_2 a C_{10} , preferiblemente, uno o más alquenos C_3 a C_7 . Estas olefinas pueden usarse puras o mezcladas con otros muchos componentes como alcanos, p. ej., n-propano, n-butano o n-pentano, o un gas inerte como el nitrógeno. En estos casos, los alquenos deberían comprender entre el 10 % y hasta el 100 % en peso de la mezcla, preferiblemente entre el 50 % y hasta el 100 %. La materia prima de alquenos puede derivar de cualquier
- 15 fuente como petróleo crudo, gas natural, materias primas de origen biológico y de tecnologías de conversión como el procedimiento Fischer-Tropsch y otras tecnologías de gas a líquidos. También puede ser deseable que la materia prima contenga hidrógeno, preferiblemente a un nivel del 0,1 al 80 por ciento molar de la materia prima total, preferiblemente en un intervalo del 0,5 al 50 por ciento molar.
- 20 **[0013]** En una realización preferida, la materia prima puede derivar, al menos parcialmente, de un procedimiento de refinado, p. ej., el producto GLP de un procedimiento de desintegración catalítica o el producto de una unidad Fischer-Tropsch, de una unidad de procesamiento de biodiésel o de una planta de transformación de metanol en hidrocarburos líquidos.
- 25 **[0014]** El procedimiento de oligomerización en sí se realiza adecuadamente de forma continua haciendo pasar la materia prima a través de un lecho fijo de catalizador de zeolita modificada o llevando tanto la materia prima como el catalizador de zeolita modificada a través de un lecho en movimiento o fluidizado. En el último caso, también puede configurarse el lecho para permitir una extracción y reciclado continuo del catalizador con el objetivo de obtener una regeneración. De forma adecuada, el procedimiento de oligomerización se lleva a cabo a una
- 30 temperatura de entre 100 °C y 500 °C, preferiblemente de 120 °C a 400 °C, especialmente de 150 °C a 350 °C. De forma adecuada, puede usarse una presión de 0,1 a 200 bares, preferiblemente de 2 a 150 bares, más preferiblemente de 5 a 80 bares. La velocidad espacial horaria másica (VEHM) de la materia prima con respecto al catalizador de zeolita está adecuadamente en el intervalo de 0,1 – 100 h^{-1} , preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 50 h^{-1} .
- 35 **[0015]** La fracción de hidrocarburo producida por el procedimiento de la presente invención estará comprendida de forma adecuada entre más del 50 % en peso, preferiblemente más del 70 % en peso de los componentes que entran en ebullición en condiciones atmosféricas en el intervalo típico de los combustibles diésel (250 °C a 350 °C). La fracción de hidrocarburo que es el producto del procedimiento de oligomerización descrito en este documento puede someterse a un tratamiento adicional posterior, p. ej., destilación fraccionada para recuperar el combustible diésel puro.
- 40 **[0016]** Las zeolitas que forman los precursores de los catalizadores de zeolita modificada utilizados en el procedimiento de la presente invención son aquellas que tienen una estructura microporosa que comprende diez o doce canales anulares. Son ejemplos adecuados aquellas cuya estructura cristalina pertenece a uno de los siguientes tipos de estructura de la IUPAC: TON (Theta-1, Nu-10, ZSM-22, KZ-2, ISI-1), MTT (ZSM-23, EU-13, ISI-4, KZ-1), EUO (EU-1, TP2-3, ZSM-50), AEL (SAPO-11), FER (ferrierita, FU-9, Nu-23, ISI-6, ZSM-35), MFS (ZSM-57), ITH (ITQ-13), IMF (IM-5), MFI (ZSM-5) y MEL (ZSM-11), y ZSM-12. Puede encontrarse información adicional sobre estos tipos de estructuras en el *Atlas of Zeolite Framework Types* (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H., Olson, 5ª ed. Elsevier, Ámsterdam, 2001) o en la versión para web del mismo. Todas las zeolitas mencionadas anteriormente pueden prepararse mediante procedimientos establecidos conocidos en la materia. En una realización preferida de la invención, la zeolita es de la estructura de tipo TON, más preferiblemente de los subtipos denominados en la técnica como Theta-1 y ZSM-22.
- 50 **[0017]** Típicamente, la zeolita utilizada tiene una proporción de silicio con respecto a aluminio de entre 15: 1 y 250:1, preferiblemente entre 30: 1 y 200: 1 y, más preferiblemente, entre 45: 1 y 150: 1.
- 55 **[0018]** Aunque la forma catalíticamente activa preferida del catalizador de zeolita modificada es una forma de hidrógeno, el catalizador de zeolita modificada de la presente invención puede, en principio, haberse convertido completa o parcialmente en cualquier otra forma catiónica mediante técnicas de intercambio iónico convencionales. En principio, entre estas formas puede incluirse cualquier catión metálico u orgánico estable, aunque se prefieren los de los grupos de metales IA y IIA, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Y, Ti, Ga, las tierras raras (p. ej., Ce y La) y el ión amonio. Los catalizadores de zeolita que contienen más de un catión pueden generarse mediante intercambio
- 60

parcial o intercambio simultáneo secuencial usando una solución de más de un catión.

[0019] El catalizador de zeolita modificada se prepara de forma adecuada a partir de la zeolita poniendo en contacto esta con una solución alcalina acuosa a un pH superior a 8 a 25 °C en condiciones en las que se eliminará el silicio de la estructura y, posiblemente, se disolverá de la muestra cualquier dióxido de silicio amorfo extraño. En el caso de zeolitas de tipo TON se ha observado mediante microscopía electrónica que el efecto de este tratamiento también es introducir mesoporosidad en los cristalitas en forma de aguja formados y romperlos en más fragmentos cuyas dimensiones sean más isotrópicas. Esta mesoporosidad preferiblemente tiene un volumen de poro en el intervalo de 0,09 a 0,25 ml³g⁻¹, mas preferiblemente de 0,12 a 0,25 ml³g⁻¹, según se determina mediante absorción de nitrógeno a -196 °C y calculada en función de un análisis de las isotermas obtenidas de este modo usando el procedimiento de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Los detalles de este procedimiento pueden encontrarse en J. Amer. Chem. Soc. (1951) 73: 373 – 380.

[0020] Generalmente, el tratamiento alcalino se realiza poniendo en contacto la zeolita con una solución alcalina acuosa de uno o más hidróxidos metálicos, hidróxido de amonio, aminas, fosfacenos, hidróxidos de cationes orgánicos, piridina, imidazol o hidróxidos de amina cuaternaria a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 250 °C, preferiblemente de 30 °C a 150 °C, más preferiblemente de 40 °C a 90 °C. Cuando se usa preferiblemente una solución de hidróxido acuosa, la concentración de hidróxido en esta solución acuosa es menor de 10M, preferiblemente menor de 5M, más preferiblemente está en el intervalo de 0,01 a 2M. Más preferiblemente, los hidróxidos utilizados son hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio e hidróxido de tetrametilo, tetraetilo, tetrapropilo y tetrabutilamonio.

[0021] En una realización de la presente invención, la zeolita se convierte en su forma hidrógeno antes del tratamiento con la solución alcalina. En otra, el tratamiento alcalino se realiza sobre una zeolita previamente desaluminizada en su forma hidrógeno. Para estos materiales, la desaluminización puede haberse realizado mediante cualquiera de las técnicas descritas en el estado de la técnica, como tratamiento ácido, tratamiento hidrotérmico o combinaciones de los mismos.

[0022] Tras el tratamiento con la solución alcalina, el catalizador de zeolita modificada puede restablecerse parcial o completamente a su forma hidrógeno en una segunda etapa mediante técnicas conocidas, como intercambio iónico con una solución de una sal de amonio seguido de calcinación en condiciones convencionales. Si se desea, el catalizador de zeolita modificada también puede tratarse antes de la segunda etapa con un agente tensioactivo, como el ácido dicarboxílico, una molécula orgánica voluminosa (véanse, por ejemplo, los documentos USA4520221 y US4568786), como colidina, o agentes quelantes/secuestrantes voluminosos, como aminocarboxilatos (p. ej., EDTA, ácido dietilentriamina pentaacético, triacetato de hidroxietilendiamina) y aminofosfatos o aminofosfonatos (p. ej., fosfato de aminotrimetileno, fosfonato de tetrametileno de etilendiamina) o una sal hexahalosilicato. El objetivo de este agente tensioactivo, que en su forma activa está compuesto por aniones demasiado grandes como para penetrar en los microporos del catalizador de zeolita modificada, es eliminar el aluminio del exterior de los cristalitas. Adicionalmente, la superficie exterior del catalizador de zeolita modificada puede pasivizarse mediante carbonificación.

[0023] Si se desea, el catalizador de zeolita también puede tratarse tras la calcinación con un agente tensioactivo como un ácido dicarboxílico, una molécula orgánica voluminosa (véanse, por ejemplo, los documentos US4520221 y US4568786), como colidina, o un agente complejante voluminoso, como EDTA. Adicionalmente, la superficie exterior del catalizador de zeolita modificada puede pasivizarse mediante carbonificación selectiva. En una realización preferida de la presente invención, el catalizador de zeolita modificada se trata con ácido oxálico o con una sal de hexafluorosilicato antes de su uso.

[0024] Si se desea, el catalizador de zeolita modificada puede formularse con una matriz de uno o más óxidos metálicos que sean amorfos o de cristalinidad baja. En estas formulaciones, la matriz puede seleccionarse a partir de óxido de aluminio, dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de silicio, arcillas, óxidos de magnesio, titanio, boro, zirconio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, cinc, hierro, níquel, cobalto, tungsteno, antimonio, cerio, lantano y las demás tierras raras fácilmente disponibles así como los fosfatos de aluminio, fosfatos de zirconio, carbono, aluminatos y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la matriz está compuesta del catalizador de zeolita y, al menos un tipo de dióxido de silicio, dióxido de silicio/óxido de aluminio u óxido de aluminio, más preferiblemente, óxido de aluminio (gamma). Típicamente, también pueden usarse adicionalmente agentes de unión.

[0025] El catalizador de zeolita modificada formulado puede estar conformado de cualquier forma útil para trabajos a escala industrial, como extrusionados, esferas, microesferas atomizadas y similares.

[0026] Opcionalmente, el catalizador de zeolita modificada puede además comprender al menos otros metal, p. ej., Ga, metal de transición como V, Cr, Mn, metales del grupo VIII, Cu, Zn, Mo, W, Y, Ti y las tierras raras, preferiblemente un metal del grupo VIII y combinación de más de uno de ellos. La incorporación del metal del grupo

VIII puede realizarse mediante una o más etapas de intercambio iónico, o mediante técnicas de impregnación como la impregnación a humedad incipiente o en exceso de solución del precursor, todos ellos procedimientos bien conocidos descritos en el estado de la técnica. Entre las fuentes de los metales del grupo VIII se incluyen sus correspondientes nitratos, sulfatos o haluros.

5

[0027] Según la presente invención el catalizador de zeolita modificada formulado puede comprender adicionalmente al menos un elemento promotor, seleccionado entre fósforo, boro y sus combinaciones. Preferiblemente, este elemento promotor es fósforo. Estos elementos de promoción pueden incorporarse en el catalizador mediante cualquiera de los procedimientos bien conocidos en la técnica. En el caso del fósforo, se

10

[0028] Opcionalmente, el catalizador de zeolita modificada formulado descrito en la presente invención puede además comprender al menos un halógeno, preferiblemente flúor.

15 **[0029]** Generalmente, un catalizador de zeolita modificada formulada se conformará para la especificación siguiente referida al peso total del catalizador:

- del 0,1 % al 99 % en peso del catalizador de zeolita modificada;

20 - del 0,1 % al 99 % en peso de matriz;

- del 0 % al 20 % de un metal del grupo VIII.

[0030] En una especificación preferida, los porcentajes serán:

25

- del 0,5 % al 90 % en peso del catalizador de zeolita modificada;

- del 0,1 % al 75 % en peso de matriz;

30 - del 0 % al 10 % de un metal del grupo VIII.

[0031] En una especificación más preferida, los porcentajes serán:

- del 0,5 % al 80 % en peso del catalizador de zeolita modificada;

35

- del 0,1 % al 60 % en peso de matriz;

- del 0 % al 5 % de un metal del grupo VIII.

40 **[0032]** El catalizador de zeolita modificada formulado puede contener opcionalmente hasta el 30 %, preferiblemente hasta el 20 % de otros promotores, agentes de unión y similares.

[0033] La presente invención se describirá a continuación en referencia a las siguientes figuras y ejemplos.

45 **Figura 1:** muestra la conversión de propileno obtenida con los catalizadores de zeolita descritos en los ejemplos 1 – 2, probados como se describe en los ejemplos 6 – 7, en comparación con la del precursor de zeolita H-THETA-1 (Si/Al = 50) probado como se describe en el ejemplo 5.

Figura 2: muestra la selectividad a las fracciones diferentes en productos líquidos obtenidos con zeolitas descritas en los ejemplos 1 – 2, probadas como se describe en los ejemplos 6 – 7, en comparación con la del precursor de zeolita H-THETA-1 (Si/Al = 50) probado como se describe en el ejemplo 5.

Figura 3: muestra la conversión de propileno obtenido con los catalizadores de zeolita descritos en los ejemplos 3 – 4, probados como se describe en los ejemplos 9 – 10, en comparación con la del precursor de zeolita H-THETA-1 (Si/Al = 25) probado como se describe en el ejemplo 8.

Figura 4: muestra la selectividad a las fracciones diferentes en productos líquidos obtenidos con zeolitas descritas en los ejemplos 3 – 4, probadas como se describe en los ejemplos 9 – 10, en comparación con la del precursor de zeolita H-THETA-1 (Si/Al = 25) probado como se describe en el ejemplo 8.

60

EJEMPLO 1

[0034] Se resuspendieron 3 g de una zeolita THETA-1 en su forma hidrógeno (H-THETA-1, Si/Al = 50) en 100

ml de una solución acuosa de hidróxido sódico 0,2 M y se agitó vigorosamente durante 30 min a 80 °C. A continuación, la reacción se inactivó enfriándola en un baño con hielo. El sólido remanente se separó mediante filtración, se lavó con agua destilada y se secó durante la noche a 100 °C. La zeolita THETA-1 tratada con solución alcalina se convirtió a continuación a su forma ácida mediante tres intercambios consecutivos con una solución de NH_4NO_3 0,1 M a 83 °C durante 2 horas y usando una proporción en peso de la solución con respecto al sólido de 20. Finalmente, la muestra se calcinó durante 5 horas a 450 °C. Este catalizador de zeolita modificada mostraba una mesoporosidad significativa cuando se estudio mediante microscopía electrónica de transmisión y se midió mediante adsorción de nitrógeno (77°K) y el procedimiento BJH ($V_{\text{mesoporo}} = 0,107 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

10 **EJEMPLO 2**

[0035] Se resuspendieron 3 g de una zeolita THETA-1 en su forma hidrógeno (H-THETA-1, Si/Al = 50) en 100 ml de una solución acuosa de hidróxido sódico 0,2 M y se agitó vigorosamente durante 30 min a 85 °C. A continuación, la reacción se inactivó enfriándola en un baño con hielo. El sólido remanente se separó mediante filtración, se lavó con agua destilada y se secó durante la noche a 100 °C. La zeolita THETA-1 tratada con solución alcalina se suspendió a continuación en una solución acuosa 2,0 M de ácido oxálico (proporción solución/sólido de 10 p/p) y se agitó durante 2 horas a 70 °C. El sólido se separó mediante filtración, se lavó con agua destilada y se secó durante la noche a 100 °C. Finalmente la muestra se calcinó durante 3 horas a 375 °C. Este catalizador de zeolita modificada presentaba mesoporosidad cuando se estudió mediante microscopio electrónico de transmisión y se midió mediante absorción de nitrógeno (77°K) y el procedimiento BJH ($V_{\text{mesoporo}} = 0,117 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

EJEMPLO 3

[0036] Se resuspendieron 3 g de una zeolita THETA-1 en su forma hidrógeno (H-THETA-1, Si/Al = 25) en 100 ml de una solución acuosa de hidróxido sódico 0,2 M y se agitó vigorosamente durante 30 min a 85 °C. A continuación, la reacción se inactivó enfriándola en un baño con hielo. El sólido remanente se separó mediante filtración, se lavó con agua destilada y se secó durante la noche a 100 °C. La zeolita THETA-1 tratada con solución alcalina se convirtió a continuación a su forma ácida mediante tres intercambios consecutivos con una solución de NH_4NO_3 0,1 M a 80 °C durante 2 horas y usando una proporción en peso de la solución con respecto al sólido de 20. Finalmente, la muestra se calcinó durante 5 horas a 450 °C. Este catalizador de zeolita modificada mostraba mesoporosidad cuando se estudio mediante microscopía electrónica de transmisión y se midió mediante adsorción de nitrógeno (77°K) y el procedimiento BJH ($V_{\text{mesoporo}} = 0,067 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

EJEMPLO 4

[0037] La zeolita H-THETA 1 (Si/Al = 25) se hizo refluir durante 1 hora a temperatura ambiente en una solución de ácido clorhídrico 16,5 M, usando una proporción en peso solución/sólido de 67,3 g de la zeolita THETA-1 desaluminizada que a continuación se resuspendió en 100 ml de una solución acuosa de hidróxido sódico 1M y se agitó vigorosamente durante 30 min a 80 °C. A continuación la reacción se inactivó mediante enfriamiento en un baño de hielo. Después, el sólido remanente se separó mediante filtración, se lavó con agua destilada y se secó durante la noche a 100 °C. La zeolita THETA-1 tratada con solución alcalina se convirtió a continuación a su forma ácida mediante tres intercambios consecutivos con una solución de NH_4NO_3 0,1 M a 80 °C durante 2 horas y usando una proporción en peso de la solución con respecto al sólido de 20. Finalmente, la muestra se calcinó durante 5 horas a 450 °C. Este catalizador de zeolita modificada mostraba mesoporosidad significativa cuando se estudio mediante microscopía electrónica de transmisión y se midió mediante adsorción de nitrógeno (77°K) y el procedimiento BJH ($V_{\text{mesoporo}} = 0,092 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

EJEMPLO 5 (comparativo)

[0038] La zeolita THETA-1 en su forma hidrógeno (H-THETA-1, Si/Al = 50) se sedimentó, machacó y tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2 mm – 0,4 mm. Medio gramo de esta muestra sedimentada se diluyó con carburo de silicio (0,64 mm – 0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm^3 . La mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo de flujo descendente de acero inoxidable. A continuación el reactor se alimentó con materia prima $\text{C}_3 = \text{C}_3$ (propileno/propano) en forma líquida mediante una bomba de pistones de Gilson. Durante la reacción, la presión se controló electrónicamente mediante una válvula neumática Badger. La temperatura del lecho del catalizador se controló electrónicamente mediante dos zonas de calentamiento independientes con los correspondientes termopares colocados adecuadamente dentro del lecho catalítico. Los experimentos de oligomerización se realizaron a 200 °C, una presión de 40 bares y una VEHM de alqueno = 6h^{-1} . La variación de la conversión de propileno con el tiempo continuo de reacción (TCR) se presenta en la figura 1. La selectividad a las fracciones diferentes en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas de TCR se incluye en la figura 2.

EJEMPLO 6

[0039] La zeolita tratada con solución alcalina preparada como se describe en el ejemplo 1 se sedimentó, machacó y tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2 mm – 0,4 mm. Medio gramo de esta muestra sedimentada se diluyó con carburo de silicio (0,64 mm – 0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. A continuación la mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo descendente de acero inoxidable y una materia prima C3⁺: C3 (60: 40 p/p) se procesó como se describe en el ejemplo 5.

[0040] La variación de la conversión de propileno con tiempo continuo de reacción (TCR) se compara con la forma hidrógeno del precursor de zeolita en la figura 1. Puede verse que no sólo se aumenta en gran medida la actividad inicial sino que también la velocidad de desactivación disminuye cuando se compara con la forma hidrógeno. La selectividad a fracciones diferentes en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las tres primeras horas de TCR se muestra en la figura 2. Esto muestra que la selectividad al diésel en estas condiciones experimentales es doble en comparación con el precursor de zeolita.

EJEMPLO 7

[0041] La zeolita tratada con solución alcalina preparada como se describe en el ejemplo 2 se sedimentó, machacó y tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2 mm – 0,4 mm. Medio gramo de esta muestra sedimentada se diluyó con carburo de silicio (0,64 mm – 0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. A continuación la mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo descendente de acero inoxidable y una materia prima C3⁺: C3 (60: 40 p/p) se procesó como se describe en el ejemplo 5.

[0042] La variación de la conversión de propileno con el tiempo continuo de reacción (TCR) se compara con la de la forma hidrógeno del precursor de zeolita en la figura 1. Puede verse que la actividad inicial aumenta hasta valores próximos al 95 % y, además, no se observa desactivado a lo largo de 8 horas de TCR. La selectividad a fracciones diferentes en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas de TCR se muestra en la figura 2. La selectividad a la fracción de diésel deseada aumento prácticamente 30 puntos.

EJEMPLO 8 (comparativo)

[0043] Una zeolita THETA-1 en su forma hidrógeno (H-THETA-1, Si/Al = 50) se sedimentó machacó y tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2 mm – 0,4 mm. Medio gramo de esta muestra sedimentada se diluyó con carburo de silicio (0,64 mm – 0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. A continuación la mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo descendente de acero inoxidable y una materia prima C3⁺: C3 (60: 40 p/p) se procesó como se describe en el ejemplo 5.

[0044] La variación de la conversión de propileno con el tiempo continuo de reacción (TCR) se compara con la de otros catalizadores de zeolita en la figura 3. La selectividad a fracciones diferentes en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas de TCR se muestra en la figura 4.

EJEMPLO 9

[0045] La zeolita tratada con solución alcalina preparada como se describe en el ejemplo 3 se sedimentó, machacó y tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2 mm – 0,4 mm. Medio gramo de esta muestra sedimentada se diluyó con carburo de silicio (0,64 mm – 0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. A continuación la mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo descendente de acero inoxidable y una materia prima C3⁺: C3 (60: 40 p/p) se procesó como se describe en el ejemplo 5.

[0046] La variación de la conversión de propileno con el tiempo continuo de reacción (TCR) se compara con el precursor de zeolita en la figura 3. Puede verse que no sólo se aumenta en gran medida la actividad inicial sino que también la velocidad de desactivación disminuye cuando se compara con la forma hidrógeno del precursor de zeolita. La selectividad a fracciones diferentes en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las tres primeras horas de TCR se muestra en la figura 4.

EJEMPLO 10

[0047] La zeolita tratada con solución alcalina preparada como se describe en el ejemplo 4 se sedimentó, machacó y tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2 mm – 0,4 mm. Medio gramo de esta muestra sedimentada se diluyó con carburo de silicio (0,64 mm – 0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. A continuación la mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo descendente de acero inoxidable y una materia prima C3⁺: C3 (60: 40 p/p) se procesó como se describe en el ejemplo 5.

[0048] La variación de la conversión de propileno con el tiempo continuo de reacción (TCR) se compara con la forma hidrógeno del precursor de zeolita en la figura 3. Puede verse que no sólo aumenta en gran medida la actividad inicial sino que también la velocidad de desactivación disminuye cuando se compara con la forma hidrógeno. La selectividad a fracciones diferentes en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las tres primeras horas de TCR se muestra en la figura 4. Esto muestra que la selectividad al diésel en estas condiciones experimentales aumenta considerablemente en comparación con la forma hidrógeno del precursor de zeolita.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una fracción de hidrocarburo que contiene componentes que entran en ebullición en el intervalo típico del combustible diésel; que comprende poner en contacto una materia prima que contiene uno o más alquenos C₂ a C₁₀ con un catalizador de zeolita modificada que tiene una estructura microporosa unidimensional compuesta por canales formados a partir de anillos que contienen entre 8 y 12 átomos de silicio/aluminio, a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 500 °C y una presión en el intervalo de 0,1 a 200 bares **que se caracteriza porque** el catalizador de zeolita modificada es uno de los que se han preparado tratando un precursor de zeolita correspondiente con una solución alcalina.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la materia prima comprende uno o más alquenos C₃ a C₇.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el alqueno está presente en la materia prima en una concentración del 50 % al 100 % en peso.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que la materia prima puede derivar, al menos parcialmente, de un procedimiento de refinado.
5. Un procedimiento según cualquier de las reivindicaciones precedentes en el que la zeolita correspondiente se selecciona entre zeolitas de los tipos TON, MTT, EUO, AEL, FER, MFS, ITH, IMF, MFI, MFI ZSM-12 y MEL.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5 en el que la zeolita correspondiente es de tipo TON.
7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que la solución alcalina es una solución de hidróxido acuosa seleccionada entre el grupo compuesto por hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio, hidróxido cálcico e hidróxido de tetrametilo, tetraetilo, tetrapropilo y tetrabutilamonio.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7 en el que la solución alcalina es un hidróxido potásico o sódico acuoso.
9. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que el precursor de zeolita se desaluminiza antes del tratamiento con la solución alcalina.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9 en el que el tratamiento con la solución alcalina se realiza sobre la zeolita desaluminizada en su forma hidrógeno.
11. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 9 en el que la zeolita se convierte de nuevo en la forma hidrógeno tras el tratamiento con la solución alcalina.
12. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 9 en el que el catalizador de zeolita modificada se ha tratado con ácido oxálico o con una sal de hexahalosilicato.
13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes realizado a una temperatura de 150 °C a 300 °C, una presión de 2 a 80 bares y una velocidad espacial horaria másica de 0,1 a 100 h⁻¹.
14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la materia prima contiene un porcentaje de hidrógeno de 0,1 a 20 moles.

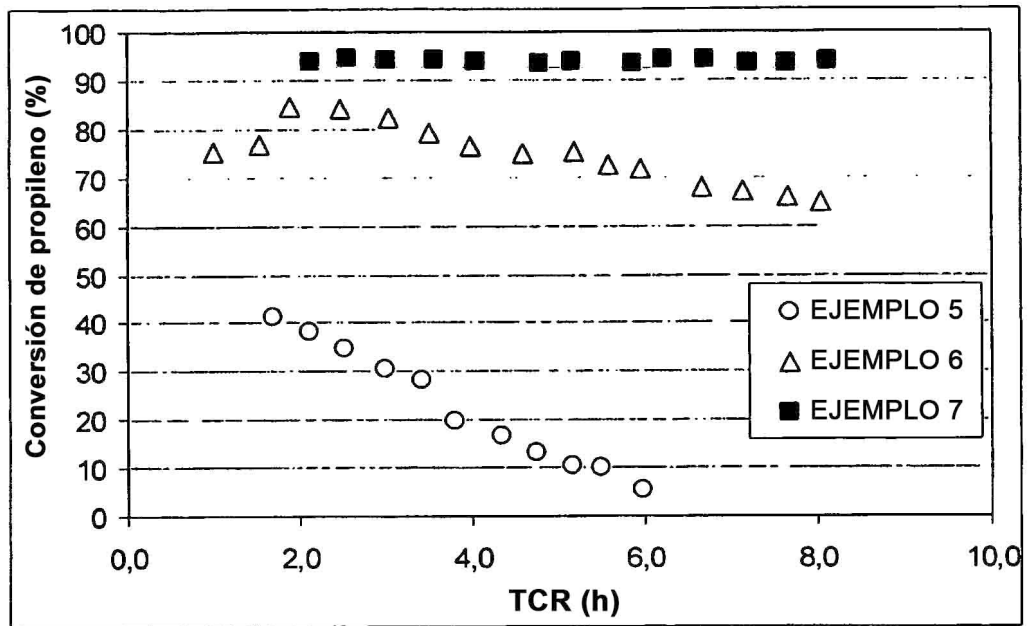
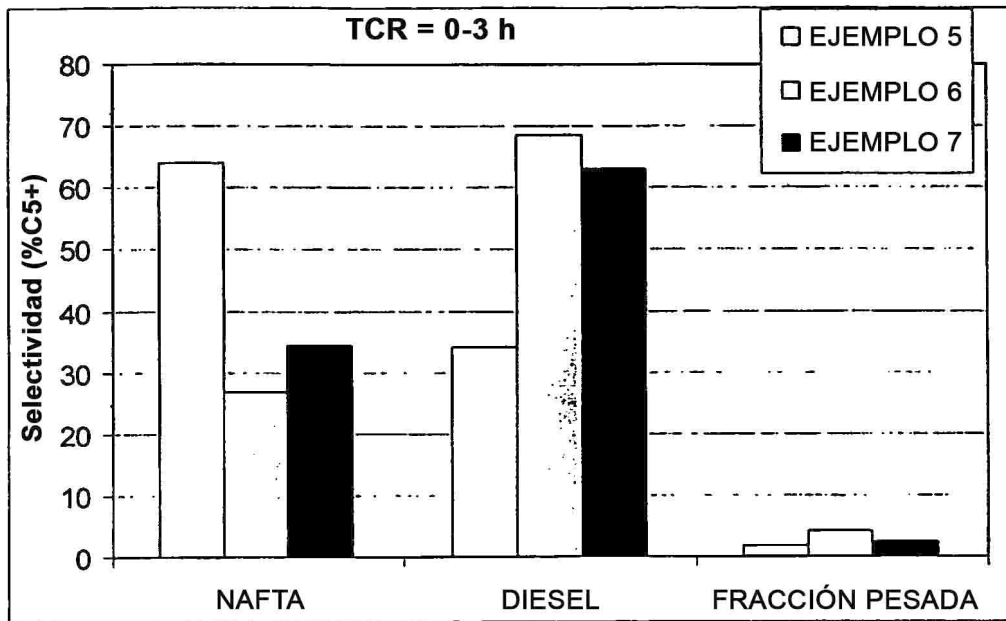


FIGURA 1



Nafta: C5-446,9 K
 Diesel: 446,9-664,1 K
 Fracción pesada: 664,1-1273 K

FIGURA 2

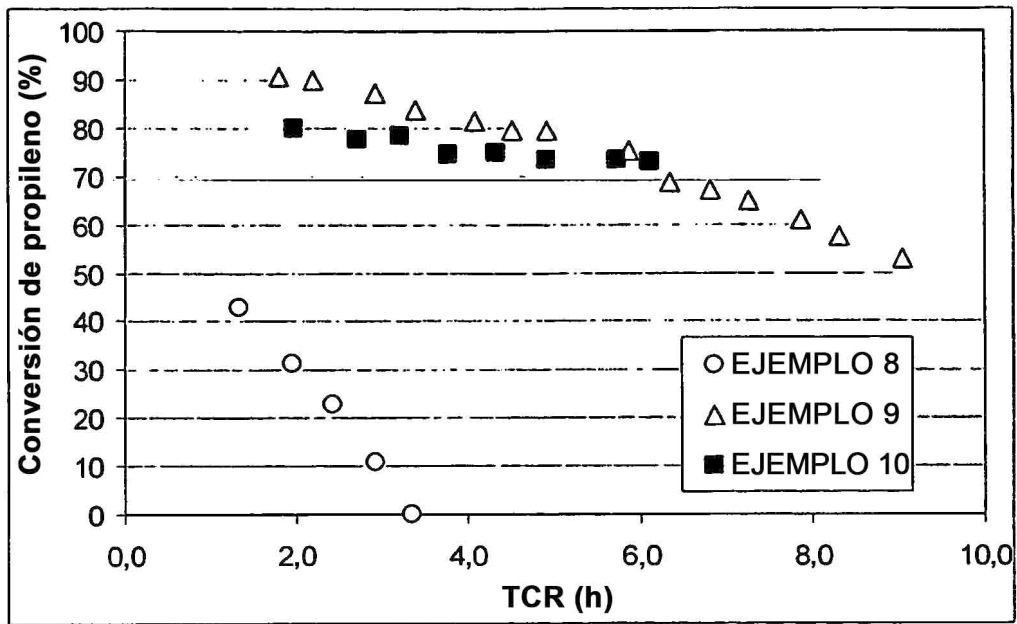
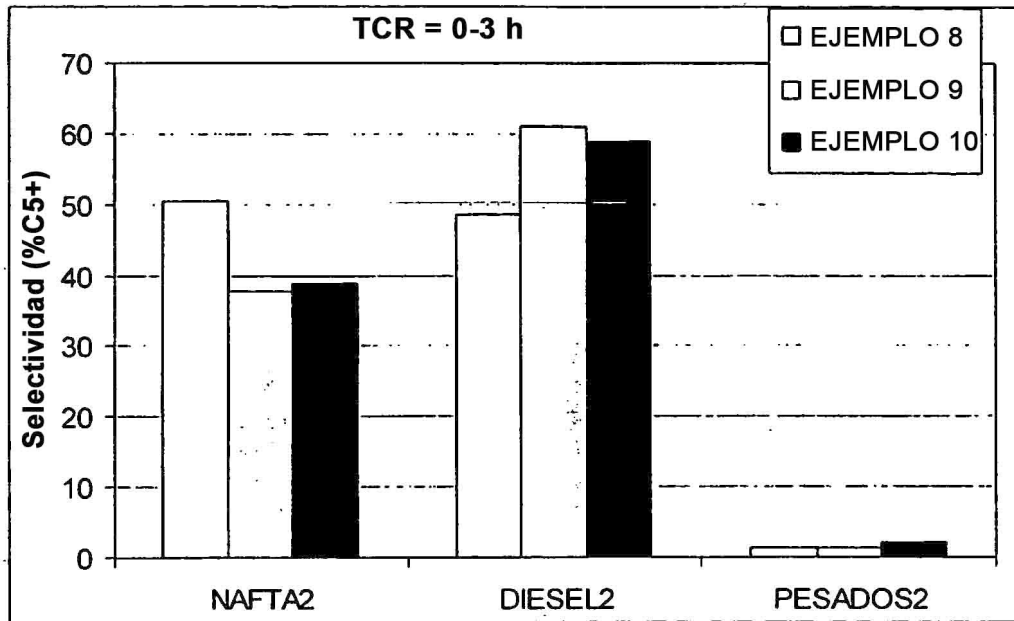


FIGURA 3



Nafta: C5-446,9 K
 Diesel: 446,9-664,1 K
 Fracción pesada: 664,1-1273 K

FIGURA 4