

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 539**

21 Número de solicitud: 201231138

51 Int. Cl.:

**C10G 50/00** (2006.01)

**C07C 2/12** (2006.01)

**B01J 29/70** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**19.07.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**19.02.2014**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)  
Serrano, 117  
28006 Madrid ES y  
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino y  
MARTÍNEZ SÁNCHEZ, María Cristina**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **Proceso de oligomerización de alquenos utilizando la zeolita ITQ-39**

57 Resumen:

A continuación se describe un proceso heterogéneo de oligomerización de alquenos para producir hidrocarburos dentro de fracción diesel en presencia un catalizador basado en la zeolita ITQ-39. El proceso de oligomerización descrito en la presente invención comprende, al menos:

- a. Introducir un catalizador conteniendo al menos el material zeolítico ITQ-39 en el reactor;
- b. Alimentar el reactor con una corriente que comprende, al menos, un compuesto olefínico;
- c. Permitir que el catalizador conteniendo al menos el material ITQ-39 y el compuesto orgánico permanezcan en contacto el tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo.

ES 2 443 539 A1

## DESCRIPCIÓN

Proceso de oligomerización de alquenos utilizando la zeolita ITQ-39

5 **Campo de la invención**

Procesos heterogéneos de oligomerización de alquenos.

10 **Antecedentes**

La oligomerización de olefinas ligeras, como por ejemplo propeno y buteno, representa una importante ruta industrial y sostenible de producción de combustibles líquidos sintéticos, libre de azufre y compuestos aromáticos. Estos procesos permiten la producción de mezclas de compuestos olefinicos en el rango de la gasolina o del diesel, dependiendo de la selectividad del catalizador y de las condiciones de operación.

15 Según lo descrito en el estado de la técnica, a altas temperaturas (>300°C) y bajas presiones (≤30 bar) se incrementa el rendimiento a gasolina mientras que bajas temperaturas y altas presiones favorecen la formación de oligómeros más pesados en la fracción diesel.

20 La oligomerización de alquenos de bajo peso molecular a productos en el rango del diesel se consigue con el uso de catalizadores ácidos, de modo que el mecanismo de reacción implica la formación de iones carbenio. Para obtener producto diesel de alta calidad el grado de ramificación se debe restringir y este problema se resuelve a través de dos posibles estrategias: mediante la modificación de los centros ácidos (ya sea de su fuerza o de su entorno) o aplicando el concepto de "selectividad de forma", utilizando el catalizador con canales de las dimensiones adecuadas que permita controlar el crecimiento de los oligómeros y el grado de ramificación de los mismos (Catal. Today 77 (2003), 467).

En la literatura se han descrito numerosos catalizadores ácidos sólidos para la oligomerización de olefinas ligeras a destilados medios.

30 El ácido fosfórico sólido (SPA) se ha descrito como catalizador para la oligomerización de olefinas derivadas de Fischer-Tropsch para la producción "gasolina de polimerización" y destilados medios en Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 1461, Energy Fuels 20 (2006) 439 y 1799, y Appl. Catal. 308 (2006) 204. También se ha descrito como catalizador en procesos de oligomerización de corrientes huérfanas de olefinas el material mesoporoso Si/Al MCM-41 (Catal. Today 75 (2002) 125). Estos materiales se han probado sin y con pequeñas cantidades de metal (Ni, Rh o Pt).

Otros catalizadores estudiados para reacciones de oligomerización de olefinas a diesel son las arcillas tal y como se describe en Catal. Commun. 6(8) (2005) 568 y Clay Minerals 25(3) (1990) 355, heteropoliácidos y sus sales metálicas (Preprints ACS, Div. Petrol. Chem. 36(4) 1991) 605) y resinas de intercambio catiónico descrito en Appl. Catal. 16(2) (1985) 193.

Las zeolitas de poro medio han resultado ser las más adecuadas para obtener destilados medios de alta calidad en procesos de oligomerización de olefinas. La mayoría de los estudios descritos en la bibliografía (como por ejemplo en AIChE J. 32(9) (1986) 1526) están basados en la zeolita MFI. Por otro lado, en diversas patentes se reivindican diferentes estructuras con anillos de 10 miembros para este proceso.

50 US4227992 y US4211640 reivindican la ZSM-11 como catalizador para procesos de oligomerización de olefinas y mencionan otras zeolitas como la ZSM-12, ZSM-21 y TEA mordenita. GB2106131 y GB2106533 reivindican el uso de la ZSM-5 y la ZSM-11, en su forma protónica, para la oligomerización de olefinas ligeras, con una selectividad del 25% en peso a un producto diesel con un índice de cetano de 75.

En los años 90, se patentaron varias zeolitas de poro medio y su uso como catalizadores para la oligomerización de olefinas ligeras a oligómeros de alta calidad y esencialmente lineares, que podían convertirse en aceites lubricantes de alto índice de viscosidad (VI), diesel con elevado índice de cetano y/o intermedios químicos de alto valor añadido.

55 A la mayoría de estas zeolitas se las trataba para aumentar su selectividad eliminando la acidez superficial de manera que aumentara así la calidad del producto, lo que se conoce también como proceso de selectivación. En US5234875 se describe una zeolita ZSM-23 selectivada por coquización, cuyo rendimiento a productos poco ramificados aumenta considerablemente en comparación con el catalizador no modificado. En US5284989 se describen tres zeolitas de poro medio, ZSM-22, ZSM-23 y ZSM-35, tratadas con ácido dicarboxílico para desactivar su acidez superficial, para la producción de hidrocarburos con bajo grado de ramificación en procesos de oligomerización de propileno. Estos productos pueden ser utilizados como agentes alquilantes para la preparación de alquilbencenos y alquilfenilsulfonatos biodegradables.

65 Diversas patentes (WO95/19945; WO95/22516; US6143942) reivindican el uso de diferentes zeolitas de poro medio, como la ZSM-22, ZSM-57, ZSM-5, de manera individual o combinadas, en procesos de oligomerización de olefinas

ligeras. De esta forma, son capaces de controlar el grado de oligomerización de las olefinas, por ejemplo a trímico de propileno.

5 En WO93/082780 la zeolita ZSM-23 se selectiviza con diferentes contenidos de colidina y se prueba en un reactor tubular de lecho fijo en procesos de oligomerización de corrientes de buteno. La reducción en el grado de ramificación como consecuencia de la selectivación se muestra claramente y además se observa que la reducción en dicho grado de ramificación y el aumento de la selectividad a isómeros mono-ramificados se consiguen al desactivar entre un 25 y un 30% de los centros ácidos

10 US2006/0194999 describe un catalizador para procesos de oligomerización que comprende una zeolita ácida tipo MWW como sustituto al ácido fosfórico sólido, que produce productos correspondientes a la fracción gasolina, con alto índice de octano, y a otros combustibles para motor como diesel.

15 También se ha propuesto silicalita conteniendo Al y Ti como catalizador para la oligomerización de olefinas ligeras a fracciones de diesel jet fuel (combustible para aviones) de alta calidad (Oil Gas 31 (2005) 70; EP0293950; EP1249486).

20 FR2887538A1 describe el uso de diferentes zeolitas, MEL, ITH, MFI, NES, EUO, ERI, FER, CHA, MFS, MWW, MTT, TON y MOR, que han sido previamente desaluminadas en un primer paso, seguido de una posterior adición de silicio, y que se han transformado finalmente a su forma protónica o ácida.

25 FR2894850A1 describe el uso de las zeolitas MEL, ITH, MFI, NES, EUO, ERI, FER, CHA, MFS, MWW, MTT, TON y MOR en procesos de oligomerización para obtención de diesel y jet fuel. Las zeolitas se impregnan con metales de las series VIB y VIII seguido de una deposición en fase gas de SiO<sub>2</sub> amorfa con tamaño de poro mayor que el de las zeolitas. El catalizador se usa en su forma protónica o ácida.

30 FR2837199 y FR2837213 describen el uso de zeolitas MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, NU-85, NU-86, NU-88 e IM-5 como catalizadores para la etapa de oligomerización en procesos multietapa de conversión de hidrocarburos.

WO2002/36491 describe el uso de la zeolita UZM-4 como catalizador en procesos de oligomerización, pero la patente no incluye ejemplos de aplicaciones catalíticas.

35 WO2007/079038 describe el uso de la zeolita SSZ-74 como catalizador en procesos de oligomerización, pero el documento no incluye ejemplos de aplicaciones catalíticas

40 La presente invención se refiere a un proceso de oligomerización de alquenos basado en el uso de un catalizador conteniendo zeolita ITQ-39, descrita en WO2008/092984, en el que el catalizador no solo es muy activo sino que incrementa la selectividad a la fracción diesel y es altamente estable frente a la desactivación con el tiempo de reacción (TOS: Time on Stream), en comparación con otros catalizadores descritos hasta la fecha.

### **Descripción de la invención**

45 De manera general, la presente invención describe un proceso para la producción de la fracción de hidrocarburos cuyos puntos de ebullición se encuentran en los rangos típicos del diesel que consiste en poner en contacto una alimentación con uno o más alquenos con un catalizador, en unas condiciones determinadas.

50 La presente invención se refiere a un proceso de oligomerización de alquenos para la obtención de hidrocarburos que comprende, al menos:

- a. Introducir un catalizador conteniendo al menos el material zeolítico ITQ-39 en el reactor;
- b. Alimentar el reactor con una corriente que comprende, al menos, un compuesto olefínico;
- c. Permitir que el catalizador conteniendo al menos el material ITQ-39 y el compuesto orgánico permanezcan en contacto el tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo.

55 De manera preferente, los hidrocarburos que se obtienen pueden ser utilizados como combustibles, más preferentemente son hidrocarburos que están dentro de la fracción diesel.

60 Según una realización preferente, el compuesto olefínico está preferentemente seleccionado entre etileno, propeno, butenos, pentenos, hexenos o mezclas de los mismos. Además, dicho compuesto olefínico puede estar presente en la corriente en una concentración preferente de entre el 10 y el 100% en peso.

Según una realización preferente, la corriente olefínica que se alimenta al reactor puede provenir, al menos en parte, de un proceso de refino.

65 Según otra realización preferente, el producto que se obtiene puede ser un combustible líquido en el rango del diesel.

## ES 2 443 539 A1

El material zeolítico ITQ-39 (P200700334) tiene la siguiente composición en su estado calcinado, anhidro, que viene dada por la siguiente fórmula empírica:



10 Donde M está seleccionado entre  $H^+$ , un catión inorgánico de carga  $+n$  y mezclas de los mismos, X es al menos un elemento químico con estado de oxidación  $+3$ , Y es al menos un segundo elemento químico diferente de Si con estado de oxidación  $+4$ , x tiene un valor comprendido entre 0 y 0.3, y tiene un valor comprendido entre 0 y 0.1, y en el que el material sintetizado tiene un patrón de difracción de Rayos X con al menos los valores de ángulos  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) descritos en la Tabla I:

TABLA I

$2\theta$ (grados) $\pm 0.5$	Intensidad ( $I/I_0$ )
7.8	s
8.5	w (h)
15.8	w
19.3	w
21.4	m
22.0	s
22.8	vs
26.2	w
27.5	w
32.0	w
43.5	w

15 donde "vs" se refiere a una intensidad relativa de 60-100, "s" se refiere a una intensidad relativa 40-60, "m" se refiere a una intensidad relativa 20-40, "w" se refiere a una intensidad relativa 0-20, determinada como porcentaje en función del pico más intenso, y h se refiere al pico de difracción que aparece como hombro.

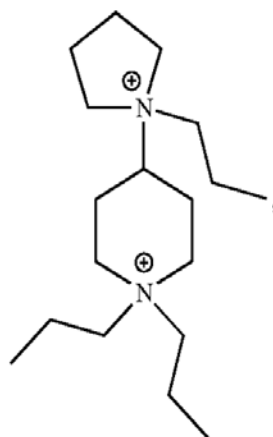
20 El material zeolítico ITQ-39, después de ser calcinado para eliminar la materia orgánica ocluida en el interior, presenta un patrón de difracción de rayos X con al menos los valores de ángulos  $2\theta$  (grados) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ) descritos en la Tabla II:

TABLA II

$2\theta$ (grados) $\pm 0.5$	Intensidad ( $I/I_0$ )
7.8	vs
8.6	w (h)
14.8	w
15.8	w
19.4	w
21.4	m
22.1	s
23.0	vs
26.3	m
27.6	w
32.0	w
43.9	w

25 donde vs, s, m, w y h tienen el mismo significado descrito para la Tabla I.

30 El material zeolítico ITQ-39 puede ser sintetizado partiendo de una mezcla de reacción que comprende, al menos, una fuente de  $SiO_2$ , una o más fuentes de elementos tetravalentes Y seleccionados entre Ge, Ti, Sn, V y mezclas de los mismos, una o más fuentes de elementos trivalentes X seleccionados entre Al, B, Ga, Fe, Cr y mezclas de los mismos, una fuente de catión inorgánico M con carga  $n+$ , una fuente de un dicatión orgánico SDA-1 con estructura descrita en el esquema 1:



Esquema 1

una fuente de iones fluoruro y agua, calentando la mezcla de reacción a temperaturas comprendidas entre 80 y 200°C hasta que se consigue la cristalización, formando el material zeolítico cristalino microporoso ITQ-39, donde dicho material tiene los siguientes rangos de composición:

- 5 SDA-1(OH)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>=0.01-1.0,  
 M1/nOH/SiO<sub>2</sub>=0-0-1,  
 X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>=0-0.15,  
 YO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>=0-0.1  
 10 F/SiO<sub>2</sub>=0.1-3.0, y  
 H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.5-50.

Para eliminar el material orgánico ocluido en el interior de la estructura microporosa cristalina y obtener así la forma ácida de la zeolita, dicha zeolita sintetizada conforme se ha descrito anteriormente, puede ser calentada a temperaturas superiores a 250°C durante un tiempo entre 2 minutos y 25 horas, o ser sometida a un proceso de extracción o una combinación de ambos tratamientos.

En una realización particular de la presente invención, el material zeolítico ITQ-39 puede ser utilizado en su forma ácida, donde prácticamente todos los centros de intercambio catiónico están ocupados por protones.

20 En otra realización particular, la acidez del material zeolítico ITQ-39 puede estar parcialmente neutralizada. Según esta realización en la que la ITQ-39 puede ser utilizada en su forma parcialmente ácida, parte de los centros de intercambio catiónico de la zeolita están ocupados por cationes básicos en vez de por protones, preferentemente seleccionados entre cationes metálicos del Grupo IA y Grupo IIA (ver EP2386354). La cantidad de cationes básicos en centros de intercambio iónico puede estar entre el 1 y el 99% (molar), preferentemente entre el 2 y el 95%, más preferentemente entre el 3 y el 90% y todavía más preferentemente entre 10 y 85%, con unos niveles de neutralización óptima que dependen de la relación sílice/alúmina de la zeolita de partida así como del catión básico seleccionado. Los cationes básicos se pueden añadir durante el proceso de síntesis de la zeolita o se pueden añadir en tratamientos post-síntesis bien conocidos en el estado de la técnica. De manera preferente, los cationes empleados están seleccionados entre litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y mezclas de los mismos, preferentemente entre sodio, potasio, cesio y mezclas de los mismos.

Según una realización particular de la presente invención, el material zeolítico ITQ-39 también puede comprender cationes adicionales que pueden ser cualquier metal estable o cationes orgánicos, aunque de manera preferente están seleccionados entre V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Y, Ti, Ga, tierras raras (por ejemplo Ce y La), iones amonio y combinaciones de los mismos.

En una realización adicional, si se desea, el material zeolítico ITQ-39, bien sea en su forma ácida o en su forma parcialmente neutralizada, puede ser tratado con un agente modificador de la superficie (lo que en la presente invención se denomina procesos de selectivación), como puede ser un ácido dicarboxílico, como por ejemplo el ácido oxálico, moléculas orgánicas voluminosas (ver por ejemplo US4520221 and US4568786), colidina o agentes quelantes/secuestrantes voluminosos como aminocarboxilatos (por ejemplo ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético, triacetato de hidroxietilendiamina), así como aminofosfatos o aminofosfanatos (por ejemplo aminotrimetilfosfato, tetrametilen etilendiaminofosfanato) o sales de hexahalosilicatos. El propósito de este proceso de selectivación mediante el uso de un agente modificador de la superficie es reducir el contenido de eliminar el aluminio del exterior de los cristales de la zeolita, desactivando así la superficie externa del material zeolítico. Otros procesos de selectivación contemplados son los procesos de coquización selectiva o los de

selectivación mediante tratamiento con agentes sililantes bien conocidos en el estado de la técnica, como por ejemplo  $\text{SiCl}_4$  o cualquier sal de hexafluorosilicato.

5 Según otra realización particular, el material zeolítico ITQ-39 se puede modificar tratando dicho material con una solución acuosa a pH mayor de 8, a una temperatura entre  $25^\circ\text{C}$  o superior, durante el tiempo necesario para generar mesoporosidad secundaria (WO2011/002630).

Según una realización particular, el material zeolítico Itq-39 ha sido modificado para generar mesoporosidad adicional.

10 En una realización adicional, si se desea, el material zeolítico ITQ-39, en el que se ha generado mesoporosidad secundaria mediante tratamiento en solución acuosa a  $\text{pH} > 8$  y a temperatura entre  $25^\circ\text{C}$  o superior, se puede seleccionar mediante un agente modificador de superficie como por ejemplo el ácido dicarboxílico, una molécula orgánica voluminosa como colidina, o agentes acomplejantes voluminosos como el EDTA. La superficie externa del catalizador zeolítico ITQ-39 con mesoporosidad secundaria también se puede desactivar mediante tratamientos de coquización selectiva o con agentes de sililación conocidos en el estado de la técnica como el  $\text{SiCl}_4$  o cualquier sal de hexafluorosilicato.

15 Según una realización preferida, el material zeolítico ITQ-39 se ha desactivado mediante procesos de selectivación descritos anteriormente. De manera preferente, la selectivación se puede llevar a cabo mediante tratamientos con ácido oxálico o tratamientos con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

20 Según una realización preferente, el catalizador utilizado basado en la zeolita ITQ-39 puede estar formado por al menos una matriz que comprende, al menos, un óxido metálico que puede estar seleccionado entre un óxido amorfo, un óxido de baja cristalinidad o combinaciones de los mismos. De manera preferente, el óxido puede estar seleccionado entre alúmina, sílice-alúmina, sílice, arcillas, óxidos de magnesio, óxido de titanio, óxido de boro, óxido de zirconio, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de molibdeno, óxido de manganeso, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de tungsteno, óxido de antimonio, óxido de cerio, óxido de lantano y otros posibles óxido de tierras raras, preferentemente entre alúmina, sílice-alúmina, sílice, arcillas, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de boro, óxido de zirconio y combinaciones de los mismos, y más preferentemente es gamma-alúmina.

25 Además, la matriz también puede comprender, al menos, fosfato de aluminio, fosfato de zirconio, carbón, aluminatos y combinaciones de los mismos.

30 De manera preferente la matriz del catalizador basado en la zeolita ITQ-39 comprende, al menos, un tipo de sílice, alúmina, sílice-alúmina o combinaciones de los mismos, preferentemente gamma-alúmina. También se pueden utilizar agentes aglomerantes ampliamente conocidos en el estado de la técnica.

35 Según una realización particular de la presente invención, el catalizador basado en la zeolita ITQ-39 puede comprender, además, un metal de transición, como por ejemplo V, Cr, Mn o cualquier metal hidrogenante descrito en el estado de la técnica, como por ejemplo metales del grupo VIII o combinaciones de varios de ellos. La incorporación de estos metales del grupo VIII se puede llevar a cabo a través de uno o más pasos de intercambio iónico o por técnicas de impregnación o por un exceso de precursores en la solución, todas ellas técnicas bien conocidas en el estado de la técnica. Fuentes de metales del grupo VIII pueden ser, entre otras, los correspondientes nitratos, sulfatos, carbonatos, haluros o combinaciones de los mismos.

40 Según una realización particular de la presente invención, el catalizador zeolítico basado en la ITQ-39 puede comprender, además, al menos un metal del grupo VIII o combinaciones de más de uno de ellos. De manera preferente, dicho metal está seleccionado entre iridio, rutenio, rodio, renio, paladio, platino, hierro, cobalto, níquel y combinaciones de los mismos.

45 Según otra realización particular de la presente invención, el catalizador descrito puede comprender adicionalmente al menos un agente promotor seleccionado entre fósforo, boro y combinaciones de los mismos, preferentemente dicho agente promotor es fósforo. Estos agentes promotores pueden ser incorporados al catalizador utilizando cualquier técnica conocida en el estado de la técnica. Según este caso particular, se podría utilizar  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  o combinaciones de los mismos como fuente.

50 Según otra realización preferente, el catalizador puede comprender al menos, un elemento del grupo VIIA, preferentemente flúor.

55 El catalizador basado en la zeolita ITQ-39 puede estar conformado en cualquier morfología útil para su aplicación a escala industrial, como por ejemplo extrudados, pastillas, esferas y microsferas obtenidas mediante procesos de "spray-dried" entre otros.

60 De manera general, el catalizador zeolítico de la presente invención basado en la ITQ-39 puede tener la siguiente composición en relación con el peso total del catalizador:

65

- 0.1 a 99 wt%, del material zeolítico ITQ-39;  
 - 0.1 a 99 wt% de matriz;  
 - 0 a 20% de metal hidrogenante típicamente definidos en el estado de la técnica como por ejemplo metales del grupo VIII.

5

Según una realización preferente, los porcentajes de la composición son:

- 0.5 a 90 wt%, del material zeolítico ITQ-39;  
 - 0.1 a 75 wt% de matriz;  
 - 0 a 10% de metal hidrogenante.

10

Según otra realización más preferente, los porcentajes de la composición son:

- 1 a 85 wt%, del material zeolítico ITQ-39;  
 - 0.1 a 60 wt% de matriz;  
 - 0 a 5% de metal hidrogenante.

15

El catalizador zeolítico basado en la ITQ-39 de la presente invención puede además comprender hasta un 30%, preferentemente hasta un 20% de otros agentes promotores, o de agentes aglomerantes entre otros.

20

Según una realización particular, la alimentación utilizada en la presente invención está compuesta por al menos un hidrocarburo olefínico de entre 2 y 10 carbonos, y más preferentemente de entre 3 y 7 carbonos. Estos compuestos olefínicos pueden estar seleccionados entre etileno, propeno, butenos, pentenos o mezclas de los mismos. Estas olefinas pueden ser utilizadas puras o mezcladas con otros componentes como por ejemplo alcanos (n-propano, butano o n-pentano) o un gas inerte como nitrógeno. Según una realización específica, los alquenos deben estar en una proporción entre el 10 y el 100% en peso de la mezcla de la corriente, preferentemente entre el 25 y el 100%.

25

Los compuestos de la corriente de alimentación pueden provenir de diferentes fuentes como por ejemplo crudo, gas natural, alimentaciones procedentes de biomasa y procesos de conversión como Fischer-Tropsch y otras tecnologías como gas a líquido (*gas to liquid*). Además, la corriente puede contener hidrógeno, preferentemente en un porcentaje molar de entre 0.1 y 80% del total de la corriente, más preferentemente entre el 0.5 y el 50%.

30

Según una realización particular, la corriente olefínica puede provenir, al menos en parte, de un proceso de refino, como por ejemplo la corriente LPG, producto de craqueo catalítico, o el producto de una unidad de Fischer-Tropsch, de unidades de procesamiento de biocombustibles o de plantas de transformación de metano a hidrocarburos líquidos entre otros.

35

El proceso de oligomerización descrito en la presente invención se puede llevar a cabo en modo continuo ya sea poniendo en contacto la corriente con el catalizador en un reactor de lecho fijo o en un reactor de lecho fluidizado. En el caso del reactor de lecho fijo se puede utilizar cualquier configuración conocida, como por ejemplo múltiples lechos operando en paralelo de manera que mientras en unos se lleva a cabo la reacción en otros se está regenerando el catalizador. En el caso de lecho fluidizado también es posible configurar la reacción de manera que sea posible retirar el catalizador de la zona de reacción para que entre en el ciclo de regeneración.

40

Según una realización preferente, el proceso de oligomerización se puede llevar a cabo a una temperatura entre 100 y 500°C, preferentemente entre 120 y 400°C y más preferentemente entre 150 y 350°C, a una presión entre 0,1 y 200 bar, preferentemente entre 2 y 150 bar y más preferentemente entre 5 y 80 bar, y a una velocidad espacial (WHSV) de la corriente sobre el catalizador entre 0.1-100 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 0.25 y 50 h<sup>-1</sup>.

45

La fracción de hidrocarburos obtenida según el proceso de la presente invención puede comprender más de un 10% en peso, preferentemente más de un 35% y más preferentemente más de un 50% en peso de compuestos con un punto de ebullición que en condiciones atmosféricas entra dentro del rango típico de combustible diesel (entre 127 y 427 °C), preferentemente son compuestos entre C10 y C24 (entre 174 y 391 °C). Además, la fracción de hidrocarburos obtenida según el proceso de la presente invención puede ser sometida a post-tratamientos como por ejemplo destilación fraccionada para recuperar el diesel puro así como hidrogenación de la fracción obtenida.

50

Según una realización preferente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo en presencia de hidrógeno. La presente invención también se refiere al uso de un catalizador conteniendo, al menos, el material zeolítico ITQ-39 en procesos de oligomerización de alquenos para la obtención de hidrocarburos dentro de fracción diesel.

55

Los ejemplos que vienen a continuación pretenden ilustrar y dar a entender mejor la presente invención pero no son, en ningún caso, limitantes.

60

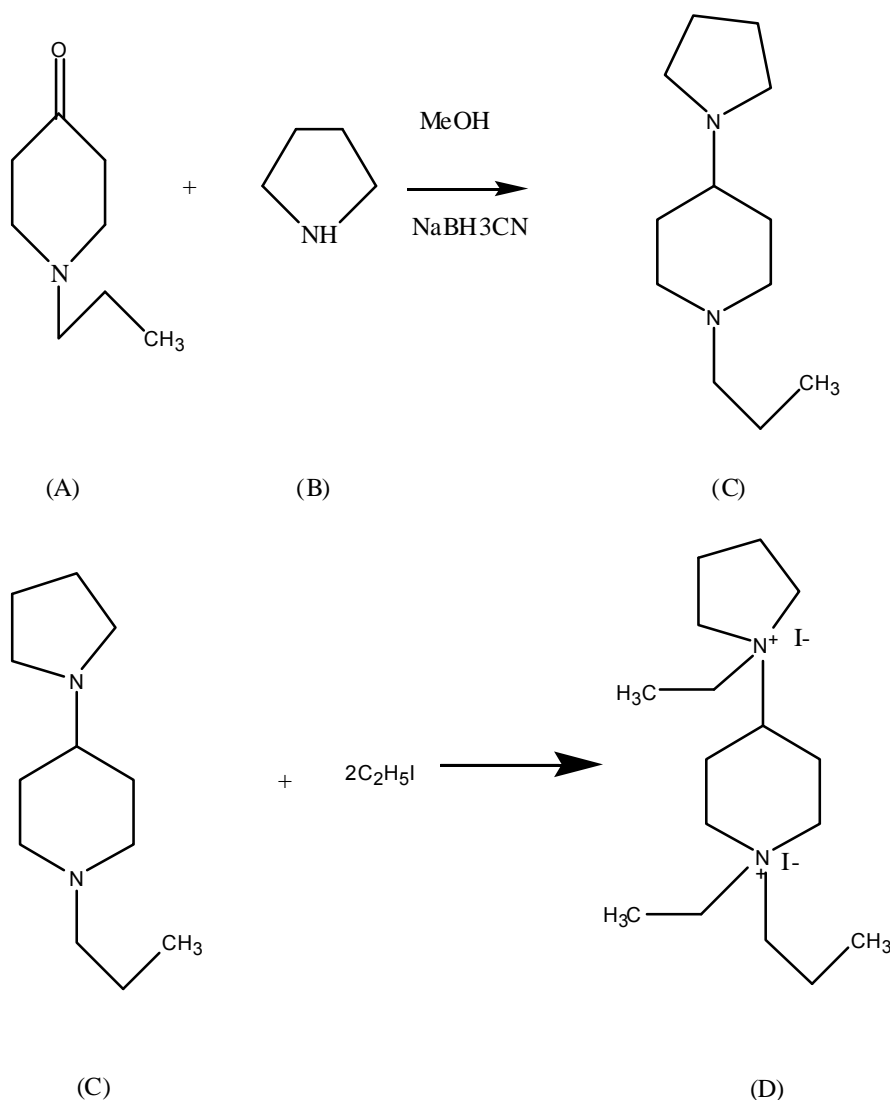
**Breve descripción de las figuras**

Figura 1: Conversión de olefina en función del tiempo de reacción (*Time on Stream*, TOS) obtenida con la zeolita ITQ-39 y con una ZSM-5 de origen comercial, en la oligomerización de propileno presente en una mezcla propileno:propano de 60:40 (relación molar), a 200°C, 40 bar y a un tiempo de contacto,  $\tau$ , de 0.08h.

Figura 2: Selectividad en la fracción líquida acumulada C5+ (TOS=0-3 h y TOS=3-6 h) obtenida con la zeolita ITQ-39 y con una zeolita ZSM-5 de origen comercial, en la oligomerización de propileno presente en una mezcla propileno:propano de 60:40 (relación molar), a 200°C, 40 bar y a un tiempo de contacto,  $\tau$ , de 0.08h.

**Ejemplos****EJEMPLO 1: Preparación de un dicatión en forma de dihidróxido.**

El dicatión orgánico SDA se sintetiza siguiendo el proceso general que se representa en el siguiente esquema:



En un proceso general se lleva a cabo una reacción de aminación reductiva de 1-propil-4-piperidona (compuesto A) con pirrolidina (compuesto B) dando lugar a la correspondiente diamina (compuesto C). La diamina se cuaterniza mediante haluro de etilo transformándose en el dicatión SDA (compuesto D).

De forma más específica, el dicatión orgánico se prepara de la siguiente manera:

21.600g de pyrrolidina se disuelve en 250mL de metanol y esta solución se acidifica con HCl (5 M en metanol) hasta alcanzar un pH=7.2, enfriando la mezcla de forma continua en un baño externo a 0°C. A continuación se añaden



14.30 g de 1-propil-piperidona, seguidas de 5.14 g de NaBH<sub>3</sub>CN. La mezcla resultante se mantiene a temperatura ambiente en agitación durante 72 h.

5 A esta mezcla se añade HCl (5 M en metano) lentamente hasta alcanzar un pH inferior a 2, desplazando el HCN mediante una corriente continua de nitrógeno. La solución resultante se concentra mediante rotavapor y se añade una solución de KOH (25% en peso) hasta conseguir un pH superior a 12. En esta etapa aparece un precipitado blanco. La mezcla resultante se satura con NaCl y se añade a agua. Finalmente, la diamina, 1-propil-4-pirrolina-1-il-piperidina, se extrae con dietil éter y se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro mientras se agita.

10 La cuaternización de la diamina se lleva a cabo como sigue: 65.68 g de ioduro de etilo se añaden a una solución de 19.11 g de diamina en 150 ml de etanol. 48 horas después se añaden 30.80 g más de ioduro de etilo. La mezcla se mantiene en agitación a reflujo y se calienta hasta 85°C mediante un baño externo. A continuación la solución se concentra mediante rotavapor.

15 Varias horas después se forma una fase semi-sólida. Se le añade 20 ml de metanol para su disolución y se usa dietil éter para precipitar el sólido, que se filtra a vacío.

20 El ioduro del catión se intercambia por un hidróxido utilizando una resina de intercambio iónico según el siguiente proceso: 61.13 mmol del ioduro catiónico se disuelven en agua. 165 g de resina Amberlite IRN-78 se añaden a la solución obtenida y la mezcla se mantiene en agitación hasta el día siguiente. Entonces se filtra la muestra, se lava con agua ultra-pura y se obtiene la solución del dihidróxido. Éste se valora con HCl acuoso usando fenolftaleína como indicador, obteniéndose una eficacia de intercambio superior al 60%. La solución final contiene 0.47 equivalentes de hidróxido por 1000 g de solución.

25 **EJEMPLO 2: Síntesis de material zeolítico ITQ-39**

30 1.883 g de isopropóxido de aluminio se añaden a 28.753 g de tetraetil ortosilicato (TEOS). A continuación se añaden 146.910 g de la solución obtenida en el ejemplo anterior. La mezcla se deja evaporando en agitación hasta eliminación total del etanol formado a partir de la hidrólisis del TEOS. En este punto se añade 2.92 g de HF (48 % en peso). El agua se elimina mediante agitación y calentamiento en un baño externo hasta obtener la composición final del gel, que es la siguiente:



35 En el que SDA es el dicatión descrito en el Ejemplo 1.

El gel se introduce en un autoclave de acero inoxidable con una funda interna de Teflón y se calienta en estático durante 35 días a 135°C. El sólido obtenido tras separar por filtrado, tras lo cual se lava con agua destilada y acetona.

40 El patrón de DRX del material sintetizado se muestra en la Tabla III

TABLA III.

$2\theta$ (grados) $\pm$ 0.5	Intensidad (I/I <sub>0</sub> )
7.8198	49.56
8.6885	13.82
15.7045	4.51
19.2097	7.54
21.3591	32.59
22.0000	45.40
22.7964	100.00
25.0561	9.92
26.2576	13.17
27.4230	7.01
28.7596	6.87
29.4369	5.87
31.9616	5.07
34.1133	1.72
36.1252	1.17
36.7736	2.03
42.6035	1.28
43.4655	5.76

**EJEMPLO 3: Activación por calcinación del material zeolítico ITQ-39.**

El material zeolítico ITQ-39 obtenido de la forma descrita en el ejemplo 2 se calcina en flujo de aire a 580°C durante 3 horas. El patrón de DRX del material calcinado se muestra en la tabla IV.

5

TABLA IV

2 $\theta$ (grados) $\pm$ 0.5	Intensidad (I/I <sub>0</sub> )
7.8461	100.00
8.7039	37.71
11.0092	1.47
13.6688	2.40
14.7903	5.20
15.7731	5.95
19.2573	5.47
21.4378	28.77
22.1339	44.61
22.973.9	95.99
25.1759	15.59
26.3257	20.77
27.6284	12.92
29.1717	12.52
32.1493	7.69
34.3923	2.64
36.4259	1.95
43.9105	4.31

**EJEMPLO 4: Uso de la zeolita ITQ-39 como catalizador para la oligomerización de propileno.**

10

Un material zeolítico ITQ-39 calcinado según lo descrito en el ejemplo 3 se pastilla, moltura y tamiza a un tamaño de partícula de 0.2-0.4 mm. 0.5 g de esta muestra pastillada se diluye con SiC (0.4-0.6 mm) para obtener un volumen de lecho de 4.0 cm<sup>3</sup>. La mezcla se carga en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, y una corriente de alimento C<sub>3</sub>=:C<sub>3</sub> (relación 60:40 molar) se alimenta al reactor en fase líquida mediante una bomba de pistón Gilson. Durante la reacción la presión se controla electrónicamente mediante una válvula neumática Badger. La temperatura en el lecho catalítico se controla mediante dos zonas independientes de calentamiento con sus correspondientes termopares situados en el interior del lecho catalítico.

15

20

Antes de comenzar el experimento de oligomerización, el catalizador se activa "in-situ" por aumento de la temperatura hasta 520°C en flujo de 20 ml/min de N<sub>2</sub>, y calcinación durante 5 horas a 520°C en flujo de 200 ml/min de aire.

25

Los experimentos de oligomerización se llevan a cabo a T=473 K, P=40 bar y un tiempo de contacto,  $\tau$ , de 0.08 h, referido a la olefina.

30

La variación de la conversión de propileno con el tiempo de reacción (TOS) obtenida con el material zeolítico ITQ-39, descrito en esta patente, se compara en la figura 1 con la de una ZSM-5 comercial (Si/Al=11, suministrada en forma amónica por TRICAT) probada en las mismas condiciones que la ITQ-39. Se puede ver claramente cómo la ITQ-39 es inicialmente más activa, y que desactiva a menor velocidad de desactivación con TOS que el comercial ZSM-5.

35

La selectividad a las diferentes fracciones en el producto líquido recogido a la salida del reactor, acumulado a tiempos de reacción entre 0 y 3 horas y entre 3 y 6 horas TOS, se muestra en la figura 2. Los resultados muestran que el catalizador basado en la zeolita ITQ-39 es más selectiva a la fracción diesel deseada que la ZSM-5 comercial.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso de oligomerización de alquenos para la obtención de hidrocarburos caracterizado porque comprende, al menos:
  - a. Introducir un catalizador conteniendo al menos el material zeolítico ITQ-39 en el reactor;
  - b. Alimentar el reactor con una corriente que comprende, al menos, un compuesto olefínico;
  - c. Permitir que el catalizador conteniendo al menos el material ITQ-39 y el compuesto orgánico permanezcan en contacto el tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto olefínico está seleccionado entre etileno, propeno, butenos, pentenos, hexenos o mezclas de los mismos.
3. Proceso según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto olefínico está presente en la corriente en una concentración entre el 10 y el 100% en peso.
4. Proceso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material zeolítico itq-39 está en su forma ácida.
5. Proceso según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material zeolítico itq-39 ha sido modificado para generar mesoporosidad adicional.
6. Proceso según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la superficie externa del material zeolítico ITQ-39 se ha desactivado mediante procesos de selectivación.
7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque el material zeolítico ITQ-39 se ha selectivado mediante tratamientos con ácido oxálico.
8. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque el material zeolítico ITQ-39 se ha selectivado mediante tratamientos con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).
9. Proceso según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador utilizado comprende una matriz formada por al menos un óxido seleccionado entre un óxido amorfo, un óxido de baja cristalinidad y combinaciones de los mismos.
10. Proceso según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho óxido está seleccionado entre alúmina, sílice-alúmina, sílice, arcillas, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de boro, óxido de zirconio, y combinaciones de los mismos.
11. Proceso según la reivindicación 10, caracterizado porque la matriz es gamma-alúmina.
12. Proceso según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicha matriz comprende al menos fosfatos de aluminio, fosfatos de zirconio, carbón, aluminatos y combinaciones de los mismos.
13. Proceso según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el catalizador comprende, al menos, un metal hidrogenante del grupo VIII y combinaciones de los mismos.
14. Proceso según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho metal está seleccionado entre iridio, rutenio, rodio, renio, paladio, platino, hierro, cobalto, níquel y combinaciones de los mismos.
15. Proceso según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el catalizador comprende al menos, un agente promotor seleccionado entre fósforo, boro y combinaciones de los mismos.
16. Proceso según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho agente promotor es fósforo.
17. Proceso según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el catalizador comprende al menos, un elemento del grupo VIIA.
18. Proceso según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 500 °C, a una presión entre 0,1 y 200 bar y a una velocidad espacial (WHSV) entre 0.1-100 h-1.
19. Proceso según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.
20. Uso de un catalizador conteniendo, al menos, el material zeolítico ITQ-39 en procesos de oligomerización de alquenos descrito en las reivindicaciones 1 a 19.

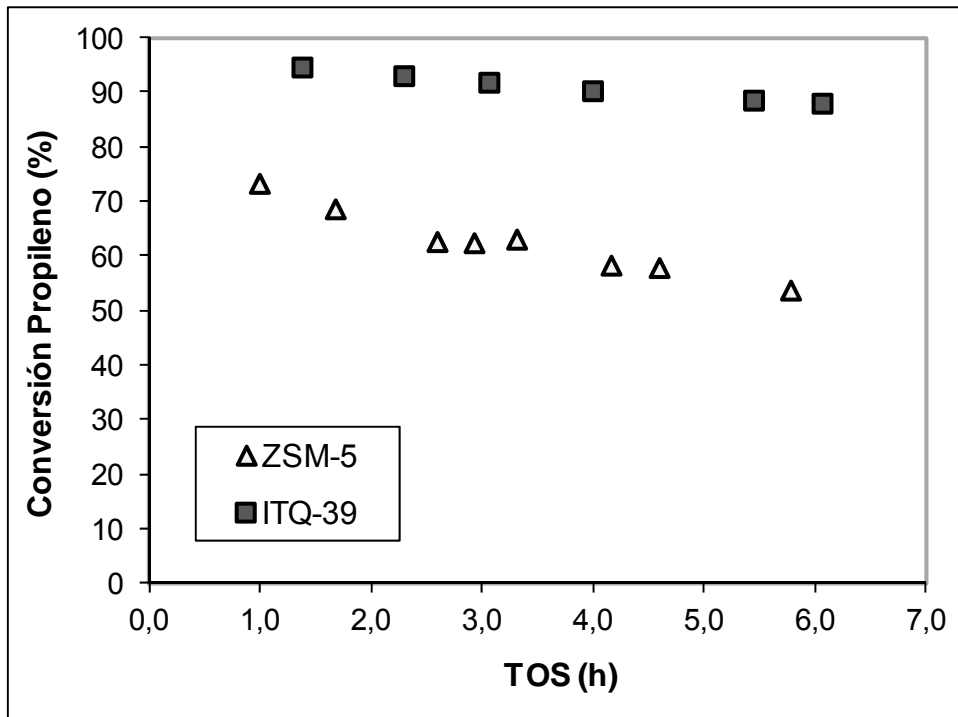


FIG. 1

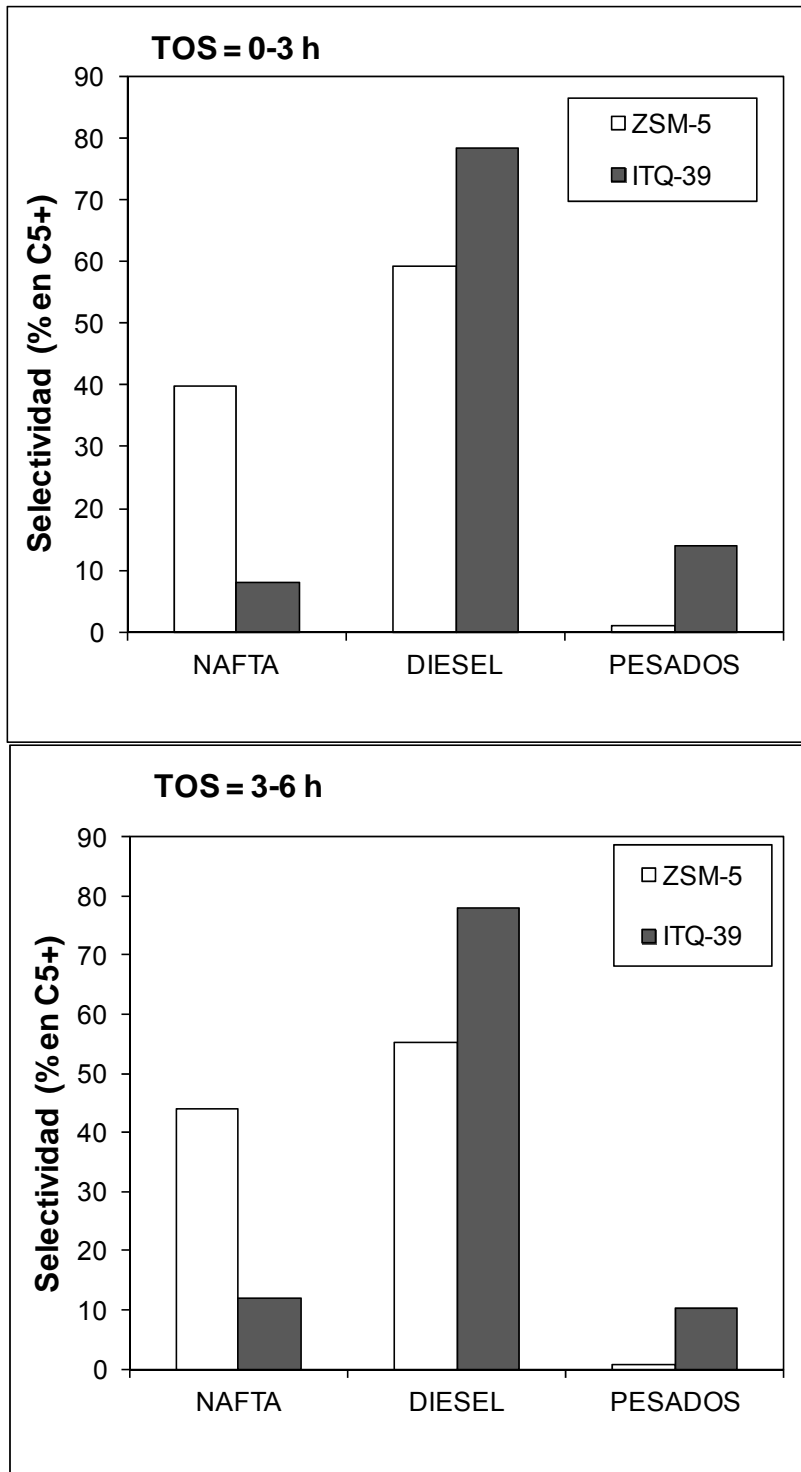


FIG. 2



- ②① N.º solicitud: 201231138  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.07.2012  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2008092984 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 07.08.2008, todo el documento.	1-20
A	EP 2386354 A1 (BP OIL) 16.11.2011, párrafos [0010]-[0024]; ejemplos; reivindicaciones.	1-20
A	EP 2272939 A1 (BP OIL) 20.01.2011, párrafos [0011]-[0027]; ejemplos; reivindicaciones.	1-20
A	US 20100145123 A1 (C. P. NICHOLAS et al.) 10.06.2010, párrafos [0009],[0016],[0022]-[0029]; reivindicaciones.	1-20
A	M. MOLINER et al., "A new aluminosilicate molecular sieve with a system of pores between those of 5-ZSM and beta zeolite", Journal American Chemical Society, 2011, vol. 133, nº 24, páginas 9497-9505.	
A	T. WILLHAMMAR et al., "Structure and catalytic properties of the most complex intergrown zeolite ITQ-39 determined by electron crystallography", Nature Chemistry, 2012, vol. 4, nº 3, páginas 188-194	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
05.09.2013

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C10G50/00** (2006.01)

**C07C2/12** (2006.01)

**B01J29/70** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10G, C07C, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.09.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-20	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-20	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.



**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2008092984 A1 (CSIC,UPV)	07.08.2008
D02	EP 2386354 A1 (BP OIL)	16.11.2011
D03	EP 2272939 A1 (BP OIL)	20.01.2011
D04	US 20100145123 A1 (C. P. NICHOLAS et al.)	10.06.2010

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un proceso de oligomerización de alquenos para obtención de hidrocarburos que comprende la utilización de un material zeolítico ITQ-39 como catalizador del proceso. Este catalizador se utiliza en su forma ácida y ha sido sometido previamente a selectivación por tratamiento ácido (ácido oxálico o EDTA), además comprende una matriz como soporte (preferentemente gamma-alúmina), un agente promotor (fósforo) y un metal hidrogenante (elementos de los grupos VIII y VIIA). La invención también se refiere al uso del material zeolítico ITQ-39 como catalizador en procesos de oligomerización de alquenos.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga la estructura de la zeolita ITQ-39, su método de preparación y su utilización, en forma ácida o intercambiada con cationes, como catalizador o componente de catalizadores en procesos de transformación, adsorción y separación de compuestos orgánicos en general. La diferencia con la invención es que en D01 no se hace referencia a la utilización de la zeolita ITQ-39 como catalizador en procesos de oligomerización de olefinas.

El documento D02 divulga un proceso de oligomerización de alquenos C2-C10 en presencia de un catalizador con una zeolita con estructura de tipo TON,MTT,EUO,AEL,FER,MFS,ITH,IMF,MFI,MEL,ZSM-12 con acidez parcialmente neutralizada y que pueden incorporar cationes metálicos. Se dan ejemplos utilizando una zeolita THETA-1 como catalizador para la conversión de propileno en presencia de hidrógeno a temperatura 150°-350°C, presión de 5-80 bares y velocidad espacial WHSV de 0,25-50h<sup>-1</sup>.

El documento D03 divulga también un proceso de oligomerización utilizando como catalizador una zeolita modificada de tipo TON,MTT,EUO,AEL,FER,MFS,ITH,IMF,MFI,MEL,ZSM-12 tratada previamente con una solución acuosa alcalina. También en este caso se recogen ejemplos de oligomerización de propileno utilizando una zeolita THETA-1 y en condiciones de reacción similares a las anteriores.

El documento D04 divulga un proceso de oligomerización de olefinas que utiliza un catalizador sólido que comprende una zeolita tratada con fósforo y con estructura de tipo MFI,MEL,ITH,IMF,TUN,FER,BEA,FUA,BPH,MEI,MSE,MWW,MOR,OFF,MTW,UZM-8,TON,MTT,AFO,ATO,AEL, preferentemente de tipo MTW.

No se han encontrado divulgados en el estado de la técnica procesos heterogéneos de oligomerización de olefinas ligeras en los que se utilice un catalizador basado en una zeolita ITQ-39, ni existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de esta zeolita ITQ-39 para la obtención de hidrocarburos en el rango de la fracción diesel mediante un proceso de oligomerización de alquenos en unas condiciones de reacción determinadas.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-20 se considera nueva, que implica actividad inventiva y con aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).