

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 501**

51 Int. Cl.:

C10G 50/00 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

B01J 37/30 (2006.01)

C07C 2/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2010 E 10382124 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2386354**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2020

73 Titular/es:

**BP OIL INTERNATIONAL LIMITED (50.0%)
Chertsey Road Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7BP, GB y
BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANOS, AVELINO;
MARTINEZ, CRISTINA;
DOSKOCIL, ERIC y
YALURIS, GEORGE**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 749 501 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 para oligomerizar 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 del tipo MFI o TON, lo más preferentemente una zeolita del tipo theta-one (TON), con acidez parcialmente neutralizada.
- 10 **[0002]** La oligomerización de alquenos ligeros, tal como el propeno y los butenos, representa una importante ruta industrial para la producción de combustibles líquidos sintéticos respetuosos con el medio ambiente, libres de azufre y aromáticos. Estos procedimientos permiten la producción de mezclas olefínicas en el rango de ebullición de gasolina o diésel, dependiendo de la naturaleza exacta del catalizador y sus condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, se sabe que las altas temperaturas (>300 °C) y bajas presiones (≤30 bar) aumentarán el rendimiento de la
- 15 **[0003]** La oligomerización de alquenos inferiores en un producto de rango diésel se cataliza típicamente con ácido a través de un mecanismo de reacción que se cree que implica iones de carbenio altamente reactivos que generan productos de hidrocarburos lineales y ramificados. Sin embargo, a fin de obtener un producto de alta calidad, debe restringirse el grado de ramificación. Se han sugerido dos estrategias en la técnica para lograr esto: control y modificación del sitio de catálisis en el catalizador (por ejemplo, la fuerza de su acidez o la naturaleza de su entorno local), y el uso de catalizadores de zeolita particulares cuya estructura de microporos confiere "selectividad de forma" en el procedimiento de oligomerización, lo que influye en la cinética relativa del crecimiento de cadena lineal y
- 20 **[0004]** Las zeolitas de poro medio del tipo pentasil se han descrito como adecuadas para obtener destilados medios de alta calidad con una ramificación mínima. Por ejemplo, los documentos US4227992 y US4211640 enseñan la zeolita ZSM-11 como un catalizador para procedimientos de oligomerización de olefinas, y mencionan otros tales como ZSM-12, ZSM-21 y TEA mordenita. Los documentos GB2106131 y GB2106533 describen el uso de ZSM-5 y ZSM-11 para la oligomerización de olefinas gaseosas y enseñan que se puede obtener una selectividad del 25 % en peso a un producto diésel con un índice de cetano de 75 cuando se usa la forma de hidrógeno de la zeolita.
- 30 **[0005]** El documento US5234875 describe un ZSM-23 coqueado que produce un producto considerablemente menos ramificado que su contraparte no modificada. En el documento US5284989 se trataron tres zeolitas de poro medio, ZSM-22, -23 y -35, con un ácido dicarboxílico para inactivar su acidez superficial con el objetivo de producir hidrocarburos sustancialmente lineales mediante oligomerización de propileno.
- 40 **[0006]** Varias patentes (WO95/19945; WO95/22516; US6143942) reivindican el uso de diferentes zeolitas de poro medio, tales como ZSM-22, ZSM-57, ZSM-5, solas o en mezclas, para oligomerizar olefinas ligeras y en el documento WO93/082780 una zeolita ZSM-23 tratada con colidina para desactivar el 25-30 % de los sitios ácidos, mostró una reducción de la ramificación en el producto.
- 45 **[0007]** El documento FR2887538A1 describe el uso de diferentes zeolitas, MEL, ITH, MFI, NES, EUO, ERI, FER, CHA, MFS, MWW, MTT, TON y MOR, que se han desaluminurado primero en una primera etapa seguida de tratamiento con un compuesto de silicio y finalmente convertidas a la forma de hidrógeno.
- 50 **[0008]** El documento FR2894850A1 describe el uso de 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 para aviones. Los catalizadores se preparan impregnando la zeolita con metales del Grupo VIB y VIII seguido de deposición en fase gaseosa de SiO₂ amorfo. Los catalizadores finales se usan en su forma ácida.
- 55 **[0009]** El documento US 2009/093663 describe una composición catalizadora sustancialmente desactivada en la superficie, dicho catalizador que incluye una zeolita que tiene sitios activos internos de ácido de Bronsted y una cantidad de desactivador de superficie de un óxido de itrio o de tierras raras. La composición catalizadora se usa en la oligomerización de olefinas ligeras para dar olefinas superiores.
- 60 **[0010]** El documento WO 2005/118512 describe un procedimiento para oligomerizar una materia prima de hidrocarburo olefínico que comprende al menos el 65 % en peso de olefinas y/o moléculas que contienen azufre, en el que la materia prima se pone en contacto con un primer catalizador de tamiz molecular de 10 anillos unidimensional y un segundo catalizador de tamiz molecular cristalino multidimensional.
- 65 **[0011]** Ahora se ha descubierto que las zeolitas TON que tienen una acidez parcialmente neutralizada muestran una vida útil del catalizador y una selectividad mejoradas para los hidrocarburos de rango diésel cuando se usan como catalizadores de oligomerización de olefinas.

[0012] Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir una fracción de hidrocarburo que contiene componentes que hierven en el intervalo típico para combustible diésel que comprende poner en contacto una materia prima que comprende uno o más C₂ a C₁₀ alquenos con un catalizador de zeolita que
 5 tiene una acidez parcialmente neutralizada y una estructura de microporos unidimensional o bidimensional, preferentemente una estructura de microporos unidimensional, que consiste en canales hechos de anillos que contienen 10 o 12 átomos de silicio/aluminio, a una temperatura en el intervalo 373 a 773 K (100 °C a 500 °C) y presión en el intervalo de 0,1 a 200 bar (10 a 20.000 kPa), caracterizado porque el catalizador de zeolita contiene protones y cationes básicos en el que los cationes básicos se seleccionan entre el grupo que consiste en cationes metálicos del
 10 grupo IA y del grupo IIA, y del 10 al 85 % de los sitios de intercambio iónico del catalizador de zeolita están ocupados por los cationes básicos.

[0013] La materia prima de alqueno empleada en el procedimiento de la presente invención comprende uno o más C₂ a C₁₀ hidrocarburos preferentemente uno o más C₃ a C₇ alquenos. Estas olefinas se pueden usar puras o en
 15 mezclas con otros componentes como alcanos, por ejemplo, n-propano, n-butano o n-pentano, o un gas inerte, tal como el nitrógeno. En dichos casos, los alquenos deben comprender entre el 10 % y hasta el 100 % en peso de la mezcla, preferentemente desde el 25 % y hasta el 100 %. La materia prima de alqueno puede derivarse de cualquier fuente, incluido el petróleo crudo, el gas natural, las materias primas biológicas y las tecnologías de conversión, tal como Fischer-Tropsch y otras tecnologías de gas a líquidos. La materia prima también puede contener deseablemente
 20 hidrógeno preferentemente a un nivel de 0,1 a 80 por ciento molar de la materia prima total, preferentemente en un intervalo de 0,5 a 50 por ciento molar.

[0014] En una realización preferida, la materia prima puede derivarse al menos en parte de un procedimiento de refinado, por ejemplo, el producto LPG de un procedimiento de craqueo catalítico o el producto de una unidad
 25 Fischer-Tropsch o una unidad de procesamiento de biocombustibles o de una planta de metanol a hidrocarburos líquidos.

[0015] El procedimiento de oligomerización en sí mismo se lleva a cabo de manera continua de manera adecuada, ya sea haciendo pasar la materia prima a través de un lecho fijo que comprende el catalizador de zeolita
 30 parcialmente neutralizado o juntando la materia prima y el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado en un lecho móvil o fluidizado. En el primer caso, la configuración del reactor de lecho fijo puede incluir cualquiera de las configuraciones conocidas, tales como múltiples reactores fijos que operan en paralelo permitiendo que algunos reactores funcionen mientras que otros están en modo de regeneración del catalizador. En el último caso, el lecho también puede configurarse para permitir la eliminación del catalizador de la zona de reacción y reciclarlo con fines de
 35 regeneración. Adecuadamente, el procedimiento de oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de 373 a 773 K, preferentemente 393 a 673 K, especialmente 423 a 623 K. Adecuadamente, se puede usar una presión de 0,1 a 200 bar, preferentemente 2 a 150 bar, lo más preferentemente 5 a 80 bar. La velocidad espacial por hora en peso WHSV de la materia prima sobre el catalizador de zeolita está adecuadamente en el intervalo de 0,1-100 h⁻¹, preferentemente en el intervalo de 0,25 a 50 h⁻¹

[0016] La fracción de hidrocarburos producida por el procedimiento de la presente invención comprenderá adecuadamente más del 10 % en peso, preferentemente más del 35 %, lo más preferentemente más del 50 % en peso de componentes que hierven en condiciones atmosféricas en el intervalo típico para combustibles diésel (400 a 700 K), preferentemente de a C₂₄ (447 a 664 K). La fracción de hidrocarburos que es el producto del procedimiento
 45 de oligomerización descrito en el presente documento puede estar sujeta adicionalmente un tratamiento en una fase posterior, por ejemplo, destilación fraccionada para recuperar combustible diésel puro.

[0017] Las zeolitas que forman los precursores de los catalizadores de zeolita parcialmente neutralizados utilizados en el procedimiento de la presente invención son aquellas que tienen una estructura microporosa
 50 comprendida de diez o doce canales de anillo tal como se define anteriormente. Ejemplos adecuados son aquellos cuya estructura cristalina pertenece a uno de los siguientes tipos de estructuras 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. Otras zeolitas que pueden usarse incluyen NES (NU-87), MWW (MCM-22, ITQ-1, SSZ-25), STI (estilbita, NT-10, SSZ-75),
 55 SFF (SSZ-44), STF (SSZ-35, ITQ-9), (TER) terravonaite, LAU (laumontita), ITH (ITQ-13), IMF (IM-5), TNU (TNU-9, TNU-10). Se puede encontrar más información sobre estos tipos de estructura en el Atlas de Tipos Zeolíticos Estructurales (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H., Olson, 5a. ed. Elsevier, Amsterdam, 2001) o en la versión web del mismo. Todas las zeolitas mencionadas anteriormente pueden prepararse mediante procedimientos establecidos conocidos en la técnica. En una realización preferida de la invención, la zeolita es del tipo de estructura MFI. En otra,
 60 la zeolita es una que tiene una estructura de microporos unidimensional, especialmente las del tipo de estructura TON que son las más preferidas.

[0018] Preferentemente, los catalizadores de zeolita de la presente invención se caracterizan por cristalitos que tienen una mesoporosidad significativa adicional que proporciona un acceso adicional al interior de los cristalitos. Esta
 65 mesoporosidad se manifiesta como volúmenes de poros en el intervalo de 0,09 a 0,25 ml.³g⁻¹ preferentemente 0,12 a

0,25 ml³g⁻¹ medida por absorción de nitrógeno a 77 °K y calculada sobre la base de un análisis de las isotermas así obtenidas usando el procedimiento de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Los detalles de este procedimiento se pueden encontrar en J. Amer. Chem. Soc. (1951) 73 373-380.

5 **[0019]** Otra característica general de los catalizadores de zeolita modificada de la presente invención que es evidente a partir de la microscopía electrónica es que tienen una morfología cristalina que es relativamente tridimensionalmente isotrópica. En términos prácticos, esto significa que la relación promedio de las dimensiones de cristalito X e Y donde X es la dimensión a lo largo del eje paralelo a la dirección de los microporos e Y es la dimensión a lo largo de cualquiera de los otros dos ejes perpendiculares a la misma es menor que 4:1, preferentemente menos de 3:1 y, lo más preferentemente, menos de 2:1.

[0020] Típicamente, la zeolita utilizada tiene una relación de silicio a aluminio de entre 15:1 y 250:1, preferentemente, entre 20:1 y 200:1 y, lo más preferentemente, entre 25:1 y 150:1.

15 **[0021]** Es una característica de la presente invención que, en lugar de usar una forma de la zeolita en la que esencialmente todos los sitios catiónicos intercambiables están ocupados por protones, se emplea una forma parcialmente neutralizada donde parte de estos sitios intercambiables están ocupados por cationes básicos, en particular cationes básicos seleccionados entre cationes metálicos del Grupo IA o del Grupo IIA. La cantidad de cationes básicos es adecuadamente de manera que del 10 al 85 % de los sitios intercambiables sean sustituidos por dichos cationes (sobre una base molar) con niveles óptimos de neutralización que dependen de la proporción de silicio a aluminio de la zeolita original y del catión básico seleccionado. Los cationes básicos pueden añadirse durante el procedimiento de síntesis de zeolita o pueden añadirse mediante tratamientos posteriores a la síntesis bien conocidos en la técnica. Preferentemente, los cationes básicos empleados son los cationes de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio o mezclas de los mismos, lo más preferentemente sodio, potasio, cesio o mezclas de los mismos.

25 **[0022]** Aunque la forma activa catalíticamente preferida del catalizador de zeolita parcialmente neutralizada contiene una mezcla de protones y cationes básicos, también puede incorporar otros cationes. Dichos cationes adicionales pueden ser, en principio, cualquier otro catión metálico u orgánico estable, excepto los de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Y, Ti, Ga, las tierras raras (por ejemplo, Ce y La) y se prefieren los iones amonio.

30 **[0023]** Los catalizadores de zeolita parcialmente neutralizados de la presente invención pueden generarse por cualquiera de los procedimientos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, no es raro en la síntesis de las zeolitas de la presente invención que se sinteticen de una forma que contenga cationes alcalinos y de amonio orgánico. En dicho caso, todo lo que se puede requerir es que el material "sintetizado" se calcine, eliminando así la base orgánica y creando una acidez de Bronsted (protónica). De forma alternativa, la zeolita puede sintetizarse u obtenerse en una forma de catión alcalino completamente intercambiable y luego convertirse en una forma parcialmente ácida mediante el intercambio parcial de iones amonio seguido de calcinación. O una zeolita "tal como se sintetiza" puede convertirse primero completamente en la forma de amonio o protón y luego intercambiarse con la cantidad requerida de catión alcalino. En el caso de los catalizadores de zeolita que también contienen los otros cationes mencionados anteriormente, estos pueden introducirse mediante un intercambio parcial secuencial o un intercambio simultáneo usando una solución que contiene todos los diversos cationes requeridos.

45 **[0024]** Si se desea, el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado también se puede tratar posteriormente con un agente de modificación de la superficie, tal como un ácido dicarboxílico, tal como el ácido oxálico, una molécula orgánica voluminosa (véase, por ejemplo, los documentos US4520221 y US4568786), tal como colidina o agentes quelantes/aislantes voluminosos tales como aminocarboxilatos (por ejemplo, EDTA, ácido dietilentriaminopentaacético, hidroxietilendiamina triacética) y aminofosfatos o aminofosfonatos (por ejemplo, fosfato de aminotrimetileno, fosfonato de tetrametiletilendiamina) o una sal de hexahalosilicato. El propósito de este agente de modificación de superficie que en su forma activa consiste en aniones demasiado grandes para penetrar en los microporos del catalizador de zeolita modificado, es eliminar el aluminio del exterior de los cristalitos. Además, la superficie exterior del catalizador de zeolita parcialmente neutralizada puede pasivarse mediante coque selectivo o mediante tratamiento con agentes de silicio bien conocidos en la técnica, tales como tetracloruro de silicio o cualquier sal de hexafluorosilicato.

55 **[0025]** Si se desea, el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado también se puede tratar después de la calcinación con un agente de modificación de la superficie, tal como un ácido dicarboxílico, una molécula orgánica voluminosa (véase, por ejemplo, los documentos US4520221 y US4568786), tal como colidina, o agentes complejantes voluminosos como EDTA. Además, la superficie exterior del catalizador de zeolita puede pasivarse mediante coque selectivo o mediante tratamiento con agentes de silicación conocidos, tales como tetracloruro de silicio o cualquier sal de hexafluorosilicato. En una realización preferida de la presente invención, el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado se trata con ácido oxálico o una sal de hexafluorosilicato antes de su uso.

65 **[0026]** Si se desea, el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado puede formularse con una matriz de uno o más óxidos de metal que sean amorfos o de baja cristalinidad. En dichas formulaciones, la matriz puede seleccionarse entre alúmina, sílice-alúmina, sílice, arcillas, óxidos de magnesio, boro de titanio, circonio, vanadio,

romo, molibdeno, manganeso, zinc, hierro, níquel, cobalto, tungsteno, antimonio, ceria, lantano y las otras tierras raras fácilmente disponibles, así como fosfatos de aluminio, fosfatos de circonio, carbono, aluminatos y una combinación de ellos. Preferentemente, la matriz comprende el catalizador de zeolita y al menos un tipo de sílice, alúmina o sílice-alúmina. También se pueden emplear agentes aglutinantes típicamente utilizados en la técnica.

5

[0027] El catalizador de zeolita parcialmente neutralizado formulado se puede formar en cualquier forma útil para trabajo a escala industrial, por ejemplo, piezas extruidas, granulados, esferas, microesferas secadas por pulverización y similares.

- 10 **[0028]** Opcionalmente, el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado puede comprender además al menos otro metal, por ejemplo Ga, metal de transición tal como V, Cr, Mn, un metal de hidrogenación como los definidos en el estado de la técnica como, por ejemplo, un metal del Grupo VIII, Cu, Zn, Mo, W, Y, Ti y las tierras raras, preferentemente un metal del Grupo VIII o una combinación de más de uno de ellos. La incorporación del metal del Grupo VIII puede llevarse a cabo mediante uno o más etapas de intercambio iónico, o mediante técnicas de impregnación tales como la impregnación de humedad incipiente o en exceso de la solución del precursor, todos ellos procedimientos bien conocidos descritos en el estado de la técnica. Las fuentes de los metales del Grupo VIII incluyen sus correspondientes nitratos, sulfatos, carbonatos o haluros.

- 15 **[0029]** Según la presente invención, el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado formulado puede comprender adicionalmente al menos un promotor, seleccionado entre fósforo, boro y sus combinaciones. Este promotor es preferentemente fósforo. Estos elementos promotores pueden incorporarse al catalizador mediante cualquiera de los procedimientos bien conocidos en la técnica. En el caso del fósforo, ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , dihidrogenofosfato monoamónico ($(NH_4)H_2PO_4$) o hidrógenofosfato amónico ($(NH_4)_2HPO_4$) son preferidos.

- 25 **[0030]** Opcionalmente, el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado formulado descrito en la presente invención puede comprender además al menos un halógeno, preferiblemente flúor.

[0031] Típicamente, un catalizador de zeolita parcialmente neutralizado formulado se amoldará a la siguiente especificación referida al peso total del catalizador:

30

- 0,1 a 99 % en peso del catalizador de zeolita parcialmente neutralizado;
- 0,1 a 99 % en peso de matriz;
- 0 a 20 % de un metal de hidrogenación (por ejemplo, un metal del Grupo VIII).

- 35 **[0032]** En una especificación preferida, los porcentajes serán:

- 0,5 a 90 % del catalizador de zeolita parcialmente neutralizado;
- 0,1 a 75 % de matriz;
- 0 a 10 % de un metal de hidrogenación (por ejemplo, un metal del Grupo VIII).

40

[0033] En una especificación más preferida, los porcentajes serán:

- 1 a 85 % del catalizador de zeolita parcialmente neutralizado;
- 0,1 a 60 % de matriz;

- 45 - 0 a 5 % de un metal de hidrogenación (por ejemplo, un metal del Grupo VIII).

[0034] El catalizador de zeolita parcialmente neutralizado formulado puede contener opcionalmente hasta un 30 %, preferentemente hasta un 20 % de otros promotores, agentes aglutinantes y similares.

- 50 **[0035]** La presente invención se describirá a continuación en referencia a los ejemplos siguientes.

Figura 1: muestra la conversión de propileno obtenida con el catalizador de zeolita descrito en el Ejemplo 1, probado como se describe en el Ejemplo 6, en comparación con el de la zeolita original Na,K,H-Theta-1 (Si/Al=25, Na/Al=0,15, K/Al=0,70) probado como se describe en el Ejemplo 5.

- 55 Figura 2: muestra la selectividad a diferentes fracciones en productos líquidos obtenidos con el catalizador de zeolita descrito en el Ejemplo 1, probado como se describe en el Ejemplo 6, en comparación con el de la zeolita original Na,K,H-Theta-1 (Si/Al=25, Na/Al=0,15, K/Al=0,70) probado como se describe en el Ejemplo 5.

Figura 3: muestra la conversión de propileno obtenida con los catalizadores de zeolita descritos en los Ejemplos 2-3, probados como se describe en los Ejemplos 8-9, en comparación con la de la zeolita original H-Theta-1 (Si/Al=50) probada como se describe en el Ejemplo 7.

- 60 Figura 4: muestra la selectividad a diferentes fracciones en productos líquidos obtenidos con zeolitas descritas en los Ejemplos 2-3, probadas como se describe en los Ejemplos 8-9, en comparación con la de la zeolita original H-Theta-1 (Si/Al=50) probada como se describe en el Ejemplo 7.

- Figura 5: muestra la conversión de propileno obtenida con el catalizador de zeolita descrito en el Ejemplo 4, probado como se describe en el Ejemplo 11, en comparación con la de la zeolita original H-Theta-1 (Si/Al=25) probada como

se describe en el Ejemplo 10.

Figura 6: muestra la selectividad a diferentes fracciones en productos líquidos obtenidos con el catalizador de zeolita descrito en el Ejemplo 4, probado como se describe en el Ejemplo 11, en comparación con la de la zeolita original H-Theta-1 (Si/Al=25) probada como se describe en Ejemplo 10

5

EJEMPLO 1

[0036] Una Na,K-Theta-1 (Si/Al=25, Na/Al=0,15, K/Al=0,70, y un tamaño de cristal de 200 nm) se intercambiaron con NH₄Cl para obtener la forma de hidrógeno usando el siguiente procedimiento: Se agitaron 3 g de zeolita sometida a reflujo durante 2 horas en 80 ml de una solución acuosa de NH₄Cl (4,03 g de NH₄Cl) a 353 K. A continuación, la suspensión obtenida se filtró, se lavó y se secó a 373 K durante 12 h. Finalmente se calcinó durante 3 horas a 773 K.

EJEMPLO 2

15

[0037] Se intercambió una zeolita Theta-1 en su forma de hidrógeno (Si/Al=50, y cristalitas tipo varilla de 200 x 800 nm) con una solución de 0,016M NaNO₃ sometida a reflujo y una agitación vigorosa a 353 K durante 15 horas, usando una relación de peso solución/sólido de 10. El sólido se separó luego por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 373 K durante la noche. Finalmente, la muestra parcialmente intercambiada se calcinó a 773 K durante 3 horas. La muestra preparada de esta manera tenía un 10 % molar de su aluminio (sitios de intercambio iónico) neutralizado por Na (Na/Al=0,10).

EJEMPLO 3

[0038] Se intercambió una zeolita Theta-1 en su forma de hidrógeno (Si/Al=50, y cristalitas tipo varilla de 200 x 800 nm) con una solución de 0,008M KNO₃ sometida a reflujo y una agitación vigorosa a 353 K durante 15 horas, usando una relación de peso solución/sólido de 10. El sólido se separó luego por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 373 K durante la noche. Finalmente, la muestra parcialmente intercambiada se calcinó a 773 K durante 3 horas. La muestra preparada de esta manera tenía un 17 % molar de su aluminio neutralizado por K (K/Al=0,17).

30

EJEMPLO 4

[0039] Se intercambió una zeolita Theta-1 en su forma de hidrógeno (Si/Al=25, y cristalitas tipo varilla de 400 x 1400 nm) con una solución de 0,016M KNO₃ sometida a reflujo y una agitación vigorosa a 353 K durante 15 horas, usando una relación de peso solución/sólido de 10. El sólido se separó luego por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 373 K durante la noche. Finalmente, la muestra parcialmente intercambiada se calcinó a 773 K durante 3 horas. La muestra preparada de esta manera tenía un 19 % molar de su aluminio neutralizado por K (K/Al=0,19).

EJEMPLO 5

40

[0040] Un catalizador de zeolita theta-1 con 85 % molar de su aluminio neutralizado por cationes alcalinos (Na, K, H-THETA-1, Si/Al=25, Na/Al=0,15, K/Al=0,70, y un tamaño de cristal de 200 nm) se granuló, se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2-0,4 mm. Se diluyeron 0,5 g de esta muestra granulada con carburo de silicio (0,64 mm-0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. La mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de flujo descendente. Se suministró una materia prima C3=C3 (60:40 p:p) al reactor como un líquido por medio de una bomba de pistón Gilson. Durante la reacción, la presión se controló electrónicamente a través de una válvula neumática Badger. La temperatura en el lecho de catalizador se controló electrónicamente por medio de dos zonas de calentamiento independientes con los correspondientes termopares ubicados adecuadamente dentro del lecho de catalizador.

50

[0041] Los experimentos de oligomerización se llevaron a cabo a una temperatura de 473 K, una presión de 40 bar y WHSV=2,7 h⁻¹ en base al alqueno.

[0042] La variación de la conversión de propileno con el flujo de tiempo (TOS) se presenta en la figura 1. La selectividad para diferentes fracciones en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas TOS se muestra en la figura 2.

EJEMPLO 6

[0043] El catalizador de zeolita preparado como se describe en el Ejemplo 1 se granuló, se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2-0,4 mm. Se diluyeron 0,5 g de esta muestra granulada con carburo de silicio (0,64 mm-0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. La mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de flujo descendente y una materia prima C3=C3 (60:40 p:p) procesada como se describe en el Ejemplo 5.

65

[0044] La variación de la conversión de propileno con el flujo de tiempo (TOS) se compara con la de los cationes alcalinos que contienen zeolita en la Figura 1. Se puede ver allí que la velocidad de desactivación de la zeolita en su forma de hidrógeno (Ejemplo 6) es considerablemente más alta que la velocidad de desactivación de la zeolita que contiene los cationes alcalinos (Ejemplo 5). La selectividad para diferentes fracciones en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas TOS se incluye en la figura 2, donde se puede ver que el catalizador de zeolita Na,K,H probado en el Ejemplo 5 no solo es más estable hacia la desactivación, sino también más selectivo para la fracción diésel deseada en el C₅+ producto.

EJEMPLO 7

10

[0045] Un catalizador de zeolita theta-1 en su forma de hidrógeno (Si/Al=50, y cristalitas tipo varilla de 200 x 800 nm) se granuló, se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2-0,4 mm. Se diluyeron 0,5 g de esta muestra granulada con carburo de silicio (0,64 mm-0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. La mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de flujo descendente y una materia prima C3=:C3 (60:40 p:p) procesada como se describe en el Ejemplo 5.

15

[0046] La variación de la conversión de propileno con el flujo de tiempo (TOS) se muestra en la figura 3. La selectividad para diferentes fracciones en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas TOS se muestra en la figura 4.

20

EJEMPLO 8

[0047] El catalizador de zeolita theta-1 del Ejemplo 2 se granuló, se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2-0,4 mm. Se diluyeron 0,5 g de esta muestra granulada con carburo de silicio (0,64 mm-0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. La mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de flujo descendente y una materia prima C3=:C3 (60:40 p:p) procesada como se describe en el Ejemplo 5.

25

[0048] La variación de la conversión de propileno con el flujo de tiempo (TOS) se compara con la de la zeolita protónica correspondiente en la figura 3, y se puede ver que cuando el 10 % molar de los sitios de protones son sustituidos por sodio, la velocidad de desactivación es menor que cuando la zeolita está completamente en su forma de hidrógeno. La selectividad para diferentes fracciones en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas TOS se muestra en la figura 4. Esto muestra que el Na,H-theta-1 probado en este ejemplo es más selectivo para la fracción diésel deseada que la forma protónica original.

30

EJEMPLO 9

[0049] El catalizador de zeolita theta-1 con 17 % del Ejemplo 3 se granuló, se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2-0,4 mm. Se diluyeron 0,5 g de esta muestra granulada con carburo de silicio (0,64 mm-0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. La mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de flujo descendente y una materia prima C3=:C3 (60:40 p:p) procesada como se describe en el Ejemplo 5.

40

[0050] La variación de la conversión de propileno con el flujo de tiempo (TOS) se compara con la de la zeolita protónica correspondiente en la figura 3, y se puede ver que cuando el 17 % molar de los sitios de protones son sustituidos por potasio, la velocidad de desactivación es menor que cuando la zeolita está completamente en su forma de hidrógeno. La selectividad para diferentes fracciones en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas TOS se incluye en la figura 4. Estos resultados muestran que la vida mejorada del catalizador del K,H-theta-1 probado en este ejemplo se obtiene sin una pérdida en la selectividad del diésel en comparación con la forma protónica original.

50

EJEMPLO 10

[0051] Un catalizador de zeolita theta-1 en su forma de hidrógeno (Si/Al=25, y cristalitas tipo varilla de 400 x 1400 nm) se granuló, se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula de 0,2-0,4 mm. Se diluyeron 0,5 g de esta muestra granulada con carburo de silicio (0,64 mm-0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. La mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de flujo descendente y una materia prima C3=:C3 (60:40 p:p) procesada como se describe en el Ejemplo 5.

55

[0052] La variación de la conversión de propileno con el flujo de tiempo (TOS) se muestra en la figura 5. La selectividad para diferentes fracciones en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas TOS se muestra en la figura 6.

60

EJEMPLO 11

[0053] El catalizador de zeolita theta-1 del Ejemplo 4 se granuló, se trituró y se tamizó hasta un tamaño de

65

ES 2 749 501 T3

partícula de 0,2-0,4 mm. Se diluyeron 0,5 g de esta muestra granulada con carburo de silicio (0,64 mm-0,25 mm) para obtener un volumen de lecho de 4,0 cm³. La mezcla se cargó en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de flujo descendente y una materia prima C₃=:C₃ (60:40 p:p) procesada como se describe en el Ejemplo 5.

- 5 **[0054]** La variación de la conversión de propileno con el flujo de tiempo (TOS) se compara con la de la forma protónica correspondiente en la figura 5, y se puede ver que cuando el 19 % molar de los sitios de protones son sustituidos por cationes de potasio, la actividad de la zeolita mejora considerablemente y la velocidad de desactivación es menor que cuando la zeolita está completamente en su forma de hidrógeno. La selectividad para diferentes fracciones en el producto líquido recuperado a la salida del reactor durante las primeras tres horas TOS se muestra
- 10 en la figura 6. A partir de estos resultados se puede ver que los valores de selectividad obtenidos con ambas muestras son muy similares.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una fracción de hidrocarburos que contiene componentes que hierven en el intervalo típico para combustible diésel que comprende poner en contacto una materia prima que comprende uno o más alquenos C₂ a C₁₀ con un catalizador de zeolita que tiene una acidez parcialmente neutralizada y una estructura de microporos unidimensional o bidimensional que consiste en canales hechos de anillos que contienen 10 o 12 átomos de silicio/aluminio a una temperatura en el intervalo de 373 a 773 K (100 °C a 500 °C) y presión en el intervalo de 0,1 a 200 bar (10 a 20.000 kPa) **caracterizado porque** el catalizador de zeolita contiene protones y cationes básicos, en el que los cationes básicos se seleccionan entre el grupo que consiste en cationes metálicos del Grupo IA y del Grupo IIA, y del 10 al 85 % de los sitios de intercambio iónico del catalizador de zeolita están ocupados por los cationes básicos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la materia prima comprende uno o más alquenos C₃ a C₇.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el alqueno está presente en la materia prima en una concentración del 25 al 100 % en peso.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la materia prima puede derivarse al menos en parte de un procedimiento de refinado.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita correspondiente se selecciona entre zeolitas de tipo TON, MTT, EUO, AEL, FER, MFS, ITH, IMF, MFI ZSM-12 y MEL.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la zeolita correspondiente es de los tipos de estructura MFI o TON.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador de zeolita parcialmente neutralizado se ha tratado adicionalmente con ácido oxálico o una sal de hexafluorosilicato.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores llevado a cabo a una temperatura de 423 a 623 K (150 °C a 350 °C), una presión de 5 a 80 bar (500 a 8.000 kPa) y una velocidad espacial por hora en peso desde 0,25 a 50 h⁻¹.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la materia prima contiene desde 0,5 a 50 por ciento en moles de hidrógeno.

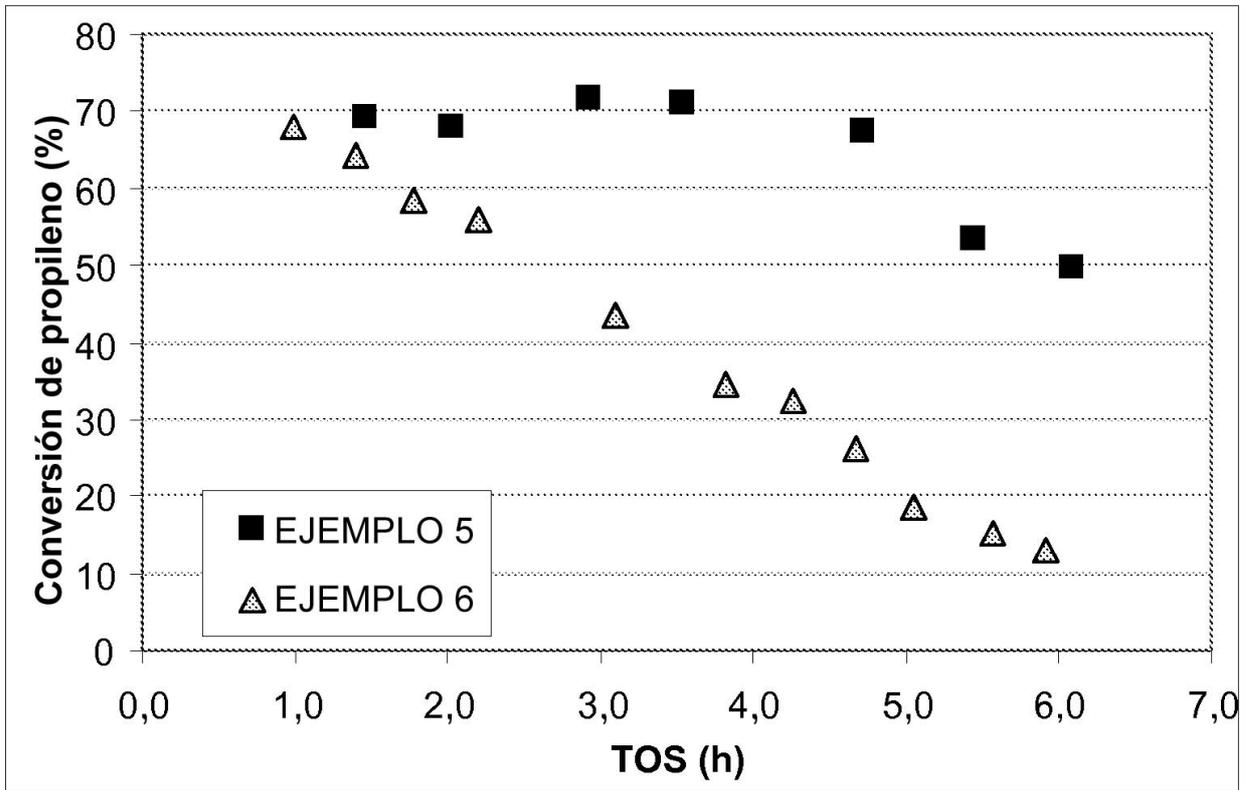
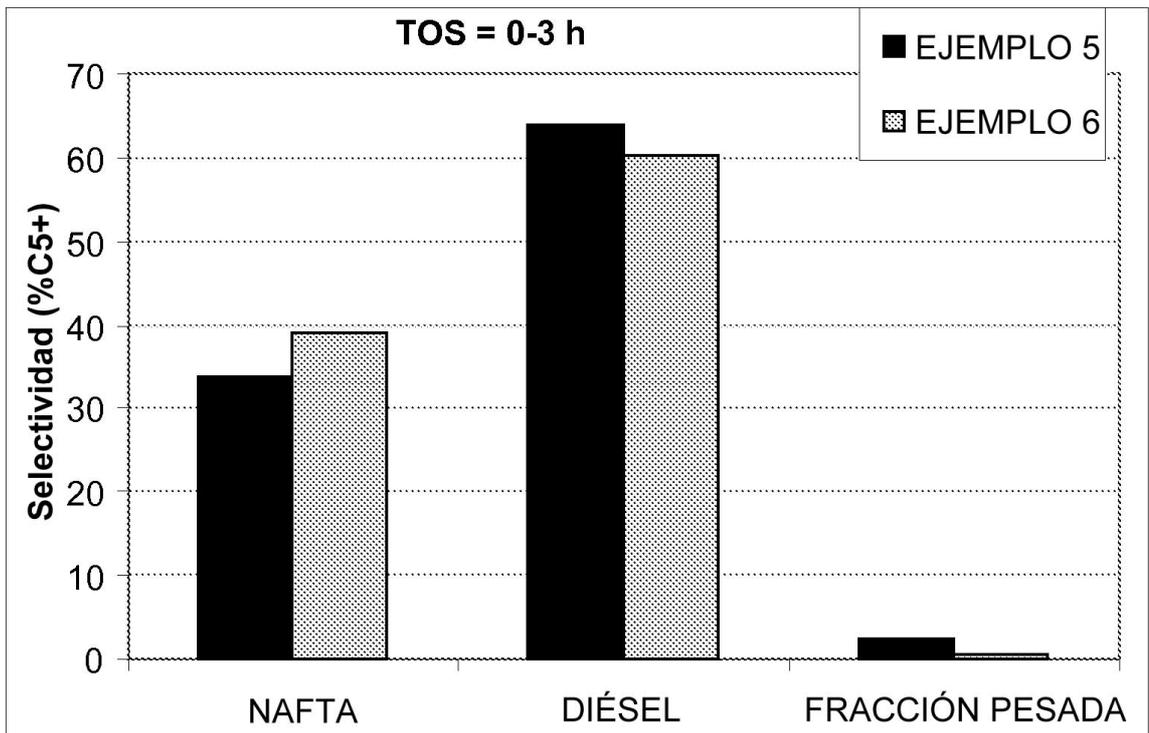


FIGURA 1



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

FIGURA 2

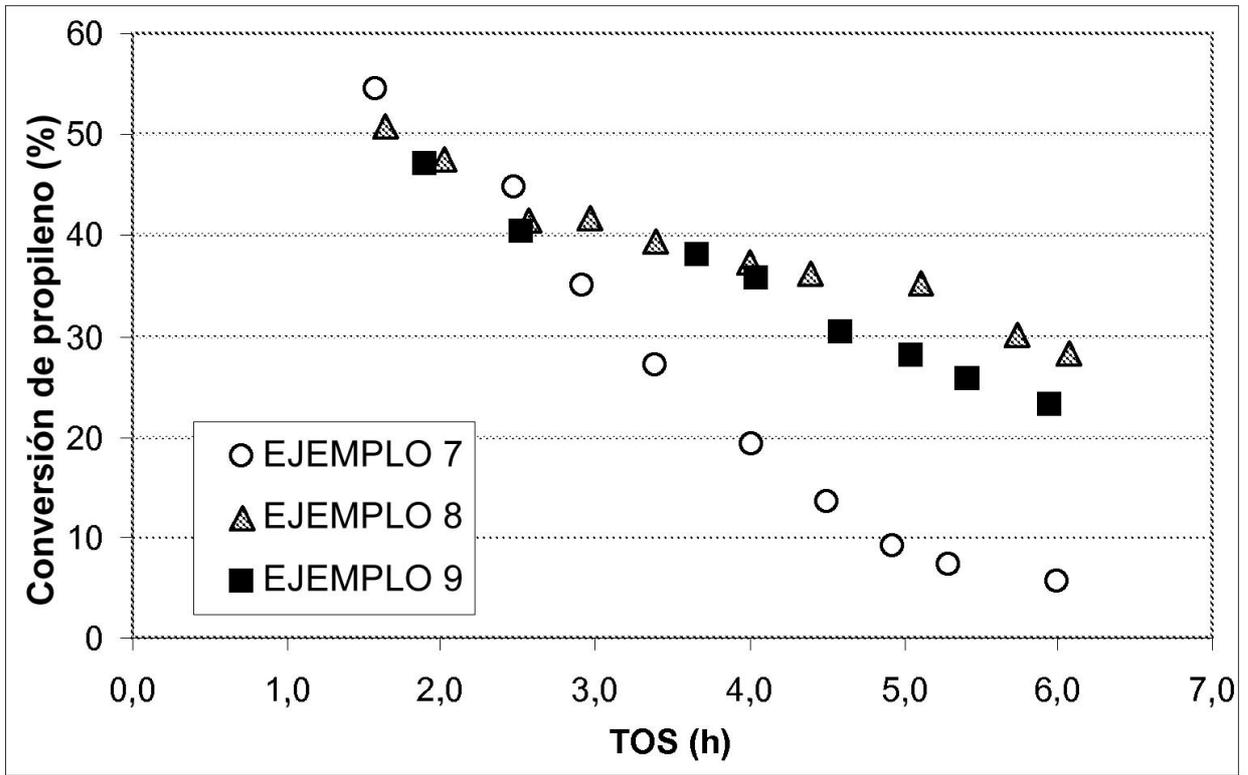
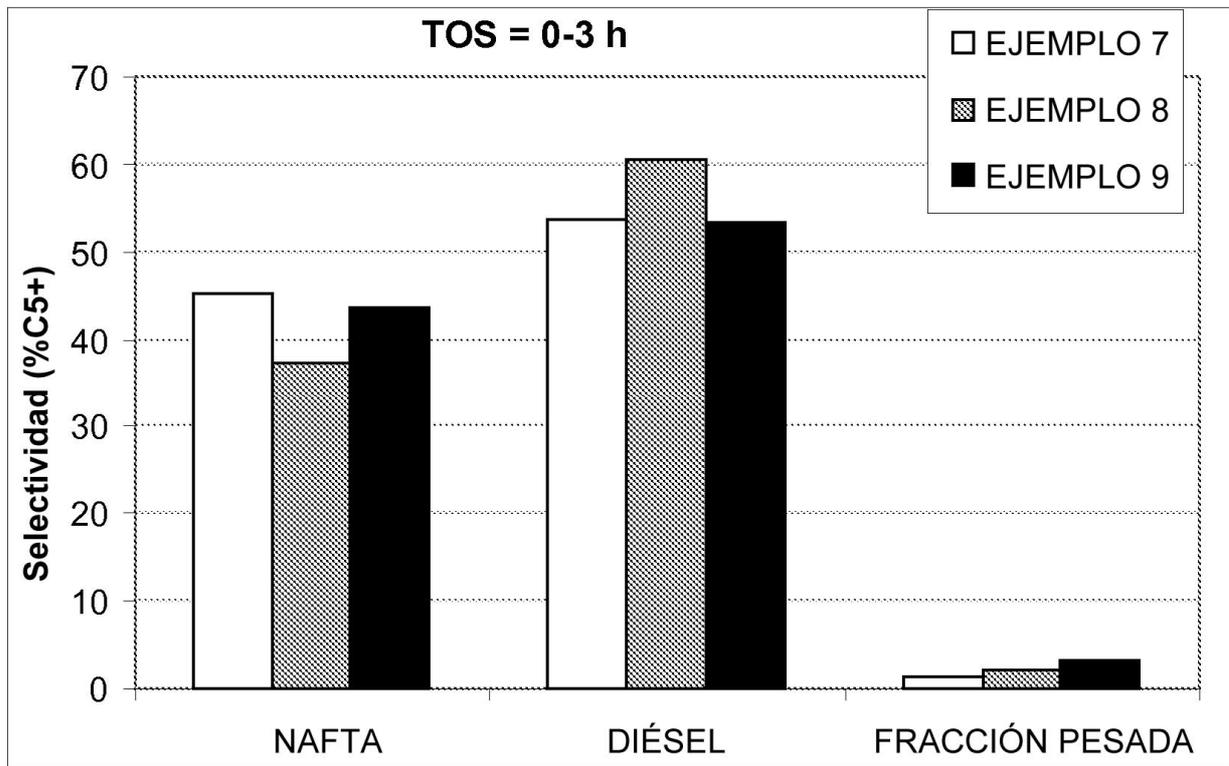


FIGURA 3



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

FIGURA 4

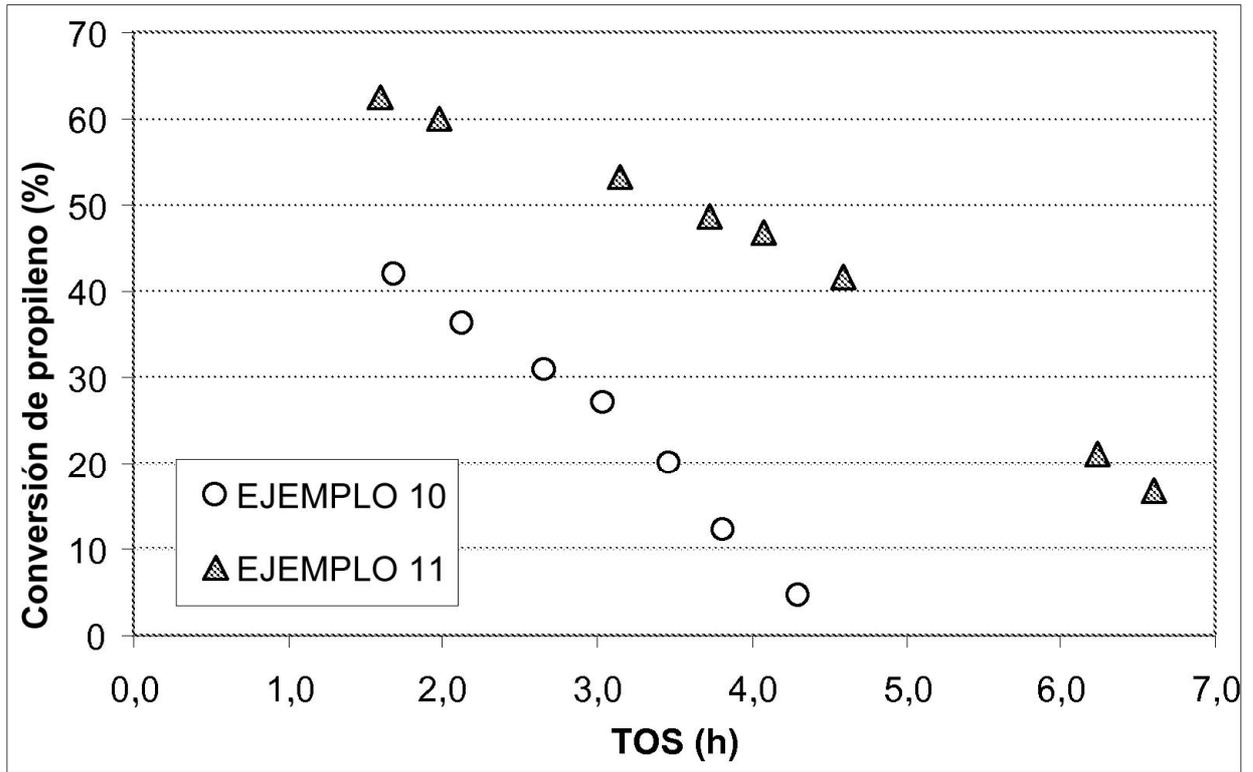
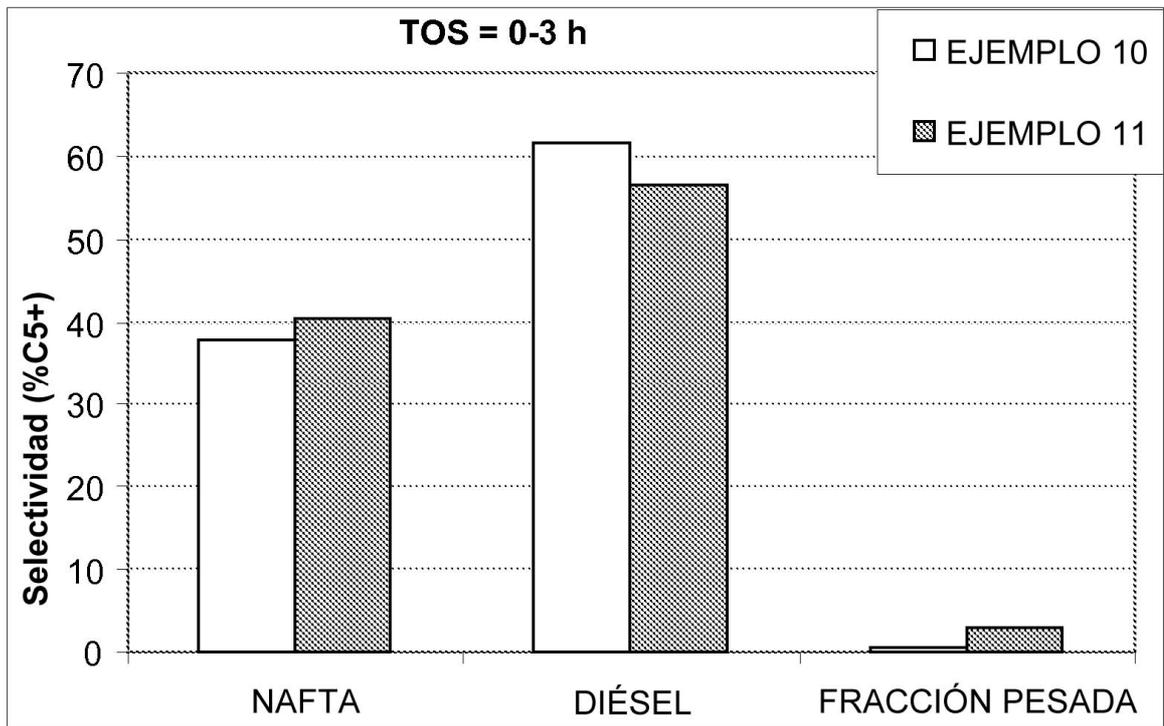


FIGURA 5



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

FIGURA 6