



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900415954
Data Deposito	23/01/1995
Data Pubblicazione	23/07/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

CATALIZZATORE A BASE DI ACIDO FLUOROALCHILSOLFONICO PER L'ALCHILAZIONE DI IDROCARBURI ALIFATICI CON OLEFINE

MI 95 A 000 102

23 GEN. 1995

Eniricerche S.p.A., SNAMPROGETTI S.p.A.

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda l'alchilazione di idrocarburi alifatici in presenza di un catalizzatore-acido e il catalizzatore stesso.

L'alchilazione acido-catalizzata di idrocarburi alifatici con olefine è un processo ben noto per la preparazione di prodotti ad elevato numero di ottano addizionabili alle benzine per migliorarne le caratteristiche.

Questa reazione può essere realizzata utilizzando come catalizzatore acidi minerali forti, in particolare acido solforico concentrato o acido fluoridrico anidro.

Questi acidi sono utilizzati in eccesso rispetto alla miscela di alimentazione e provocano la formazione sia di oligomeri che di una non trascurabile quantità di sottoprodotti fluorurati e solfonati. L'acido fluoridrico inoltre è un liquido basso bollente ($T_{eb} = 19^{\circ}\text{C}$) che può causare in caso di accidentale fuoriuscita dal reattore nebbie acide estremamente corrosive e di difficile abbattimento. L'acido solforico, per mantenere sufficientemente elevata la qualità del prodotto, richiede temperature di reazione inferiori a 10°C , inoltre forma emulsioni ad alta viscosità di difficile mescolamento e causa la formazione di elevate quantità di composti solfonati che richiedono costosi trattamenti di smaltimento.

Per evitare i problemi sopra esposti si è cercato di utilizzare catalizzatori solidi. In particolare in US-385004, US4384161, US3647916 e US5073665 è descritto l'utilizzo di zeoliti Y e X scambiate con sali di metalli appartenenti al gruppo del lantanio. Questi catalizzatori non possiedono una produttività, riferita alla quantità dell'alchilato, sufficientemente alta da rendere interessante una loro applicazione industriale. A ciò si deve inoltre aggiungere una breve durata del ciclo catalitico ed una diminuzione delle proprietà del catalizzatore durante le rigenerazioni successive.

In FR2631956 viene descritto l'uso come catalizzatore per l'alchilazione di zeolite beta in forma acida. Anche in questo caso i risultati raggiunti non sembrano essere promettenti per un impiego a livello industriale.

Sono stati proposti anche sistemi catalitici a base di acidi di Lewis, principalmente $AlCl_3$ e BF_3 , supportati su ossidi inerti (US4918255, US4384161, WO900053, WO900054, US3855343, US4935577 e US5012039). I risultati migliori sembrano ottenibili con il trifluoruro di boro, addizionato di tracce di acqua, ma permangono problemi circa la stabilità del sistema, nelle condizioni di lavoro, soprattutto dovute alla perdita di fase attiva.

E' noto anche l'utilizzo come catalizzatore per l'alchilazione di idrocarburi con olefine dell'acido trifluorometansolfonico. In US3970721, US4118433, GB1463320

e CA1020590 viene descritto l'uso di questo acido come additivo dell'acido solforico o dell'acido fluoridrico al fine di migliorarne le proprietà catalitiche. Il miglioramento ottenuto nei risultati non sembra essere in grado di compensare l'aumento dei costi dovuto all'uso di un reagente costoso.

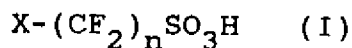
Nella domanda di brevetto italiana MI 93 A 01796 viene descritto un procedimento per l'alchilazione di idrocarburi alifatici con olefine catalizzato da un materiale a base di silice caratterizzato dal fatto che i gruppi Si-OH superficiali di detta silice sono esterificati con un acido fluoroalchilsolfonico di formula $CF_3(CF_2)_nSO_3H$.

In EP 433954 viene descritto un procedimento per l'alchilazione di idrocarburi con olefine che utilizza come catalizzatore acido triflico adsorbito su silice precedentemente anidrificata. Questo sistema permette di ottenere un alchilato di qualità soddisfacente, ma il catalizzatore presenta nel tempo una stabilità piuttosto ridotta a causa dell'instaurarsi di fenomeni di eluizione; inoltre la presenza di acido triflico libero può facilmente dar luogo a fenomeni di corrosione.

E' stato ora da noi trovato un catalizzatore per l'alchilazione di idrocarburi con olefine che possiede una notevole stabilità nel tempo e fornisce ottime prestazioni catalitiche, superiori a quelle ottenibili

utilizzando acido triflico adsorbito su silice.

E' quindi oggetto della presente invenzione un materiale catalitico ottenibile mediante un processo che comprende la supportazione, su un ossido solido di un elemento appartenente ai gruppi IV A, V A, VI A, IV B, V B e VI B, di un acido fluorosolfonico di formula (I)



dove $n = 1, 2$ o 3 , e $X = F, SO_3H$, escluso il caso in cui $X = F$ quando l'ossido è SiO_2 , dove detta supportazione, quando (I) è liquido a temperatura ambiente, viene condotta ad una temperatura compresa tra 110 e $250^\circ C$.

Questi materiali catalitici presentano un'acidità di Hammett < -11.6 . Preferibilmente, quando $X = F$, viene utilizzato l'acido di formula (I) in cui $n=1$, e quando $X = SO_3H$ viene utilizzato l'acido di formula (I) in cui $n=2$.

L'ossido può essere scelto tra $CrO_3, MoO_3, Sb_2O_4, SiO_2, WO_3$ e SnO_2 . Gli ossidi vengono utilizzati in forma anidra, ottenibile ad esempio mediante essiccamento ad una temperatura di $400^\circ C$ per un tempo compreso tra 12 e 48 ore.

Secondo un aspetto preferito tali ossidi possono essere dispersi su un materiale inerte, ad esempio silice amorfa, prima di essere utilizzati per la supportazione degli acidi di formula (I).

La dispersione dell'ossido nel materiale inerte può

essere ad esempio realizzata impregnando il materiale inerte con una soluzione di un composto di un elemento appartenente ai gruppi IV A, V A, VI A, IV B, VB e VIB in grado di trasformarsi nel corrispondente ossido per calcinazione. La dispersione dell'ossido nella silice amorfa può anche essere realizzata mediante idrolisi alcalina di un composto del silicio capace di idrolizzare in SiO_2 e di un sale o acido di un elemento appartenente ai gruppi IV A, V A, VI A, IV B, V B e VIB, seguita da calcinazione, come descritto in EP 492697.

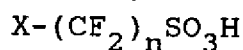
Quando l'acido fluorosolfonico di formula (I) è liquido a temperatura ambiente la supportazione viene preferibilmente condotta ad una temperatura vicina alla sua temperatura di ebollizione. Tale supportazione può essere ad esempio realizzata ponendo a contatto, in ambiente chiuso, l'acido di formula (I) e l'ossido, con un rapporto volumetrico tra acido e ossido compreso tra 0.025 e 0.3, per un tempo compreso tra 12 e 48 ore.

Nel caso in cui l'acido di formula (I) è solido a temperatura ambiente la supportazione può essere realizzata secondo le tecniche note di supportazione dei solidi. In particolare, nel caso in cui l'acido di formula (I) è solido, il materiale catalitico in forma anidra viene preferibilmente preparato mediante un processo caratterizzato dal fatto che la supportazione viene preceduta da un trattamento di anidificazione dell'acido

realizzato mediante SOCl_2 , in rapporto molare compreso tra 1 e 10^{-3} , per un tempo compreso tra 1 e 30 giorni, ad una temperatura compresa tra 20 e 80°C. L'acido così anidrificato, senza essere separato dal SOCl_2 , viene mescolato con l'ossido. Al mescolamento segue una fase di essiccamento, realizzabile ad esempio sotto vuoto e a temperatura ambiente. Secondo un aspetto preferito il trattamento di anidificazione dell'acido con SOCl_2 viene condotto in presenza di $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$, in quantità compresa tra 1 e 20 % in peso rispetto a SOCl_2 .

Il materiale catalitico che è oggetto della presente invenzione è attivo nella reazione di alchilazione di idrocarburi alifatici con olefine, fornisce prestazioni superiori a quelle ottenute utilizzando acido triflico adsorbito su silice come descritto in EP 433954, ed è notevolmente stabile nel tempo nelle condizioni di reazione.

E' quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo di alchilazione di idrocarburi alifatici con olefine comprendente il porre a contatto idrocarburo e olefina, in condizioni di alchilazione, in presenza di un materiale catalitico ottenibile mediante un processo comprendente la supportazione, su un ossido solido a carattere debolmente acido o anfotero di un elemento appartenente ai gruppi IV A, V A, VI A, IV B, V B e VI B, di un acido fluorosolfonico di formula (I)



dove $n = 1, 2$ o 3 , e $X = F, SO_3H$, escluso il caso in cui $X = F$ quando l'ossido è SiO_2 , dove detta supportazione, quando (I) è liquido a temperatura ambiente, viene condotta ad una temperatura compresa tra 110 e $250^\circ C$.

Preferibilmente l'ossido utilizzato per la preparazione del materiale catalitico è scelto tra $MoO_3, Sb_2O_4, SiO_2, WO_3$ e SnO_2 . Secondo un aspetto preferito tali ossidi possono essere dispersi su di un materiale inerte, ad esempio silice amorfa, prima di essere utilizzato per la supportazione dell'acido di formula (I).

Preferibilmente, quando $X = F$, viene utilizzato l'acido di formula (I) in cui $n=1$, e quando $X = SO_3H$ viene utilizzato l'acido di formula (I) in cui $n=2$.

Quando l'acido fluorosolfonico di formula (I) è liquido a temperatura ambiente la supportazione viene preferibilmente condotta ad una temperatura vicina alla sua temperatura di ebollizione. Nel caso in cui l'acido di formula (I) è solido a temperatura ambiente il materiale catalitico in forma anidra viene preferibilmente preparato mediante un processo caratterizzato dal fatto che la supportazione viene preceduta da un trattamento di anidrifazione dell'acido realizzato mediante $SOCl_2$, ed eventualmente $(CF_3SO_2)_2O$. L'acido così anidrificato, senza essere separato dal $SOCl_2$, viene quindi mescolato con l'ossido.

Il processo di alchilazione comprende il trattare un substrato idrocarburico alifatico con un agente alchilante di tipo olefinico facendo passare la miscela di idrocarburo e olefina in condizioni di alchilazione attraverso un reattore a letto catalitico fisso.

Operare in condizioni anidre è particolarmente importante. La reazione di alchilazione viene condotta ad una temperatura compresa tra -25 e 100°C , ad una pressione compresa tra 5 e 40 atm ed a una velocità spaziale LHSV compresa tra $0,1$ e 50 h^{-1} .

E' conveniente operare ad una temperatura vicina alla temperatura ambiente e con una velocità spaziale compresa tra 1 e 10 h^{-1} .

Il substrato idrocarburico consiste in un isoalcano con un numero di atomi di carbonio compreso tra 4 e 10. Preferibilmente il substrato è isobutano.

L'agente alchilante è un'olefina con un numero di atomi di carbonio compreso tra 2 e 10. Preferibilmente l'olefina è 1-butene, 2-butene o loro miscele.

Il rapporto in peso tra il substrato idrocarburico e l'agente alchilante nella miscela che viene alimentata al reattore può variare tra 5:1 e 100:1.

I prodotti ottenuti con questo procedimento sono soprattutto trimetilpentani (TMP), tra i quali il prodotto presente in maggiore concentrazione è il 2,2,4-trimetilpentano (isottano).

I seguenti esempi vengono riportati ad illustrazione della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Preparazione del catalizzatore

In una fiala in vetro pirex da 14 ml si pongono 10 cc di SnO_2 (cassiterite, A.S.=6 m^2/g), precedentemente seccata per 24 ore a 400°C. Si fa quindi gocciolare 1 ml di acido triflico, si sigilla la fiala e la si mantiene a 165°C per 24 ore.

ESEMPIO 2-4

Preparazione del catalizzatore

Si opera come nel precedente esempio 1 utilizzando gli ossidi riportati nella tabella seguente:

n. es.	ossido
2	Sb_2O_4 (cervantite, A.S.=7 m^2/g)
3	WO_3 (cristallino, A.S.=21 m^2/g)
4	MoO_3 (cristallino, A.S.= 6 m^2/g)

ESEMPIO 5

Preparazione del catalizzatore

Un supporto preformato di silice amorfa (A.S.=550 m^2/g) viene impregnato con una soluzione di stagno tetracloruro in etanolo. Si essicca e si calcina a 400°C in aria per 24 ore ottenendo una dispersione di SnO_2 cristallina su silice amorfa (A.S.=188 m^2/g). Si procede quindi al mescolamento con acido triflico come descritto nell'esempio 1.

ESEMPIO 6

Preparazione del catalizzatore

33.3 g di silice in cui è disperso ossido di cromo vengono preparati come descritto nell'esempio 1 di EP 492697 utilizzando una miscela costituita da 73 g di una soluzione acquosa di tetrapropil ammonio idrossido (titolo 29.89 % in peso) e da 55 g di acqua, a cui viene aggiunta una seconda miscela costituita da 4 g di $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 50 g di etanolo e 104 g di tetraetilsilicato. Il risultante ossido di cromo su silice presenta A.S.= $650 \text{ m}^2/\text{g}$. Si procede quindi al mescolamento con acido triflico come descritto nell'esempio 1.

ESEMPIO 7

Preparazione del catalizzatore

34.2 g di silice in cui è disperso ossido di tungsteno vengono preparati come descritto nell'esempio 1 di EP 492697 addizionando ad una miscela costituita da 54 g di una soluzione acquosa di tetrapropil ammonio idrossido (titolo 29.89 % in peso) e 5.3 g di acido tungstico 104 g di tetraetilsilicato. Il risultante ossido di tungsteno su silice presenta A.S.= $801 \text{ m}^2/\text{g}$. Si procede quindi al mescolamento con acido triflico come descritto nell'esempio 1.

ESEMPIO 8

Preparazione del catalizzatore

35.8 g di silice in cui è disperso ossido di molibdeno

vengono preparati come descritto nell'esempio 1 di EP 492697 addizionando una miscela costituita da 53 g di una soluzione acquosa di tetrapropil ammonio idrossido (titolo 29.89 % in peso) e 3.4 g di acido molibdico in 55 g di acqua a 104 g di tetraetilsilicato. Il risultante ossido di molibdeno su silice presenta A.S. = 688 m²/g. Si procede quindi al mescolamento con acido trifilico come descritto nell'esempio 1.

ESEMPIO 9

Preparazione del catalizzatore

In un pallone di vetro Pirex da 250 ml a due colli, in atmosfera di azoto, vengono sciolti 0.85 g (3.2 mmoli) di $\text{SO}_3\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml di SOCl_2 . Si lascia in agitazione per un giorno e quindi si aggiungono 1.3 g di SiO_2 calcinata a 400°C. Si evapora SOCl_2 sotto vuoto a temperatura ambiente e si ottiene una polvere bianca che presenta una acidità di Hammett compresa tra -14.52 e -13.75.

ESEMPIO 10

Preparazione del catalizzatore

In un pallone di vetro Pirex da 250 ml a due colli, in atmosfera di azoto, vengono sciolti 0.5 g (1.6 mmoli) di $\text{SO}_3\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml di SOCl_2 . Si lascia in agitazione per un mese. Si aggiungono 1.3 g di SiO_2 calcinata a 400°C. Si evapora SOCl_2 sotto vuoto a temperatura ambiente e si ottiene una polvere bianca che

presenta una acidità di Hammett compresa tra -14.52 e -13.575.

ESEMPIO 11

Preparazione del catalizzatore

In un pallone di vetro Pirex da 100 ml a due colli, in atmosfera di azoto, vengono sciolti 0.5 g (1.6 mmoli) di $\text{SO}_3\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml di SOCl_2 . Dopo 2 ore a 80°C la soluzione è limpida e viene ridotta a 10 ml per evaporazione sotto vuoto. Vengono aggiunti 2 ml di $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ e si lascia quindi reagire a temperatura ambiente per un giorno. Si aggiungono 1.3 g di SiO_2 calcinata a 400°C , si essicca sotto vuoto a temperatura ambiente e si ottiene una polvere bianca che presenta una acidità di Hammett compresa tra -13.6 e -12.7.

ESEMPIO 12

Test di alchilazione

In un reattore di diametro 0,76 cm e lunghezza 26 cm si caricano 10 cc di catalizzatore preparato secondo l'esempio 1.

Una miscela contenente isobutano come substrato e 1-butene come agente alchilante, in rapporto iso-butano:1-butene 20:1, viene alimentata al reattore, ad una temperatura di 25°C , una pressione di 24 bar e una velocità di flusso di 0.6 ml/min. Vengono effettuate campionature ad intervalli di tempo regolari che vengono sottoposte sia ad analisi g.l.c. per la valutazione dei

prodotti alchilati formatisi, sia ad analisi di acidità per confermare l'assenza di acido triflico nell'effluente. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
0.25	98	89	85
2	97	95	85
4	98	95	84
6	97	93	80

TMP% indica la selettività in trimetilpentani nella frazione C8 satura.

Nell'effluente non compare acido triflico.

ESEMPIO 13

Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio precedente utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'esempio 2.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
2	96	95	66

TMP% indica la selettività in trimetilpentani nella frazione C8 satura.

Nell'effluente non compare acido triflico.

ESEMPIO 14

Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio 11 utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'esempio 5.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
1	97	95	70
3	95	85	72
5	96	81	75

TMP% indica la selettività in trimetilpentani nella frazione C8 satura.

Nell'effluente non compare acido triflico.

ESEMPIO 15

Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio 11 utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'esempio 3.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
0.25	97	85	71

TMP% indica la selettività in trimetilpentani nella frazione C8 satura.

Nell'effluente non compare acido triflico.

ESEMPIO 16

Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio 11 utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'esempio 7.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
5	95	95	85

TMP% indica la selettività in trimetilpentani nella frazione C8 satura.

Nell'effluente non compare acido triflico.

ESEMPIO 17Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio 11 utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'esempio 4.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
0.25	95	80	78

TMP% indica la selettività in trimetilpentani nella frazione C8 satura.

Nell'effluente non compare acido triflico.

ESEMPIO 18Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio 11 utilizzando il

catalizzatore preparato secondo l'esempio 8.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
4	97	84	69

TMP% indica la selettività in trimetilpentani nella frazione C8 satura.

Nell'effluente non compare acido triflico.

ESEMPIO 19

Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio 11 utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'esempio 6.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
1	97	95	76
2	98	85	83

TMP% indica la selettività in trimetilpentani nella frazione C8 satura.

Nell'effluente non compare acido triflico.

ESEMPIO 20

Test di alchilazione

In un reattore di diametro 0,76 cm e lunghezza 26 cm si caricano 2 cc di catalizzatore preparato secondo

l'esempio 9.

Una miscela contenente isobutano come substrato e 1-butene come agente alchilante, in rapporto iso-butano:1-butene 20:1, viene alimentata al reattore, ad una temperatura di -25°C , una pressione di 24 bar e una velocità di flusso tale per cui $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
>7	>95	89	87

ESEMPIO 21

Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio precedente, ad una temperatura di 25°C , utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'esempio 10.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
>6	>95	78	78

ESEMPIO 22

Test di alchilazione

Si opera come nell'esempio 20, ad una temperatura di 25°C , utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'esempio 11.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
5	>95	80	43

ESEMPIO 23 (comparativo)

Il seguente esempio viene condotto secondo il procedimento descritto in EP433954, e mostra come l'acido triflico adsorbito su silice sia meno attivo del catalizzatore della presente invenzione nei confronti della reazione di alchilazione. In un reattore di diametro 0,76 cm e lunghezza 26 cm si caricano 11 cc di silice 70-230 mesh e li si scalda per 2 ore in corrente di azoto secco a 400°C. Si raffredda sotto azoto, si aggiunge 1 ml di acido triflico e quindi si alimenta una miscela contenente isobutano e 1-butene, in rapporto 20:1, ad una temperatura di 25°C, una pressione di 17 bar e una velocità di flusso di 0.9 ml/min. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

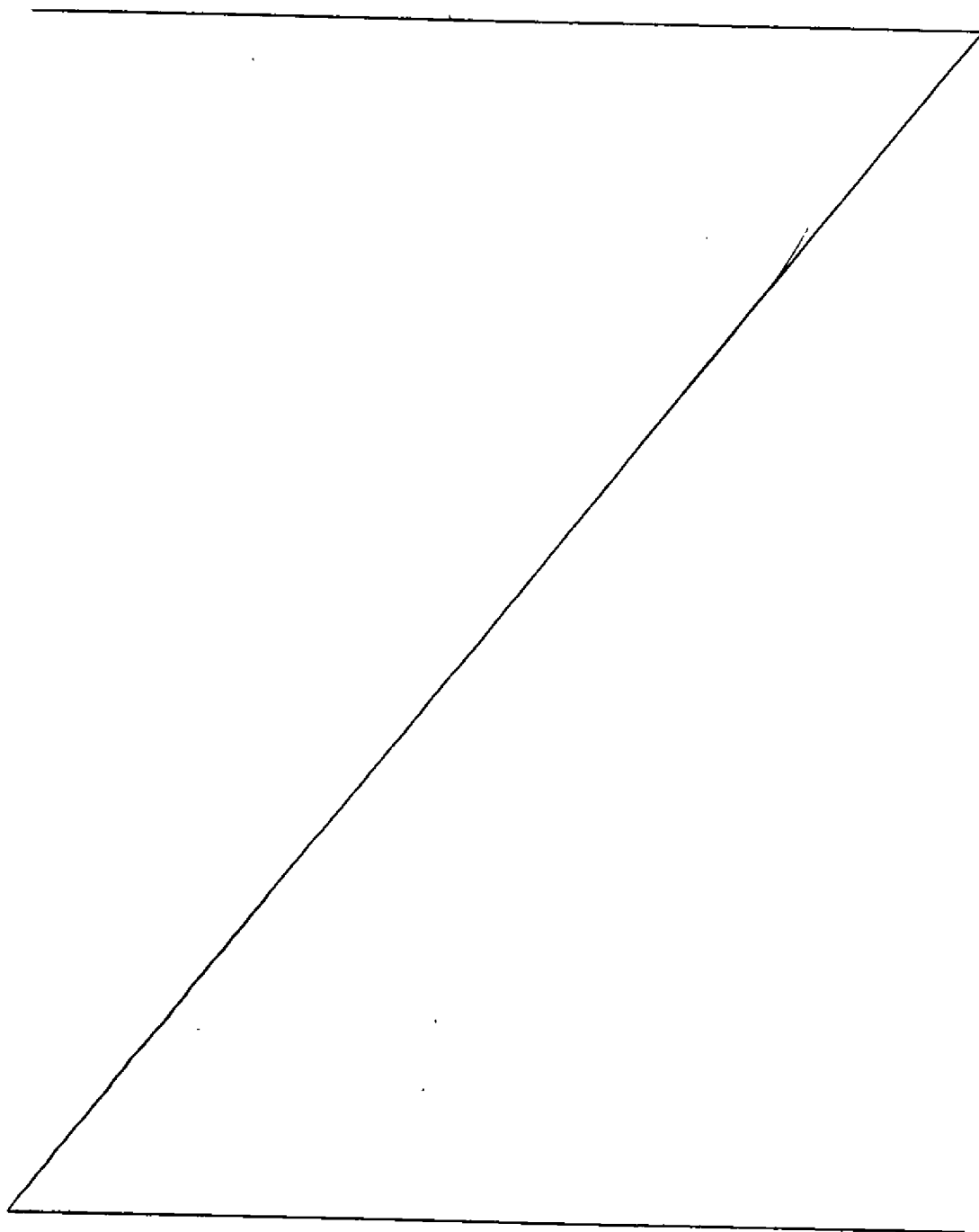
Tempo (ore)	Conversione (% 1-butene)	Resa C8 (% molare)	TMP%
20	99	52	70
60	99	61	71
180	99	62	71

TMP% indica la selettività in trimetilpentani.

Dopo 3 ore e 30 min si osserva fuoriuscita di acido

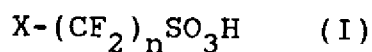
MS

triflico. Il tempo di eluizione osservato dipende dalla lunghezza del letto di silice. L'eluizione è praticamente immediata quando l'acido triflico viene distribuito fin dall'inizio su tutta la silice del reattore.



RIVENDICAZIONI

1) Materiale catalitico ottenibile mediante un processo che comprende la supportazione, su di un ossido solido di un elemento appartenente ai gruppi IV A, V A, VI A, IV B, V B e VI B, di un acido fluorosolfonico di formula (I)



dove $n = 1, 2$ o 3 , e $X = F, SO_3H$, escluso il caso in cui $X = F$ quando l'ossido è SiO_2 , dove detta supportazione, quando (I) è liquido a temperatura ambiente, viene condotta ad una temperatura compresa tra 110 e $250^\circ C$.

2) Materiale catalitico in accordo con la rivendicazione 1 in cui l'ossido è scelto tra $CrO_3, MoO_3, Sb_2O_4, SiO_2, WO_3$ e SnO_2 .

2) Materiale catalitico in accordo con la rivendicazione 1 in cui l'ossido è disperso in un materiale inerte prima di essere mescolato con l'acido di formula (I).

3) Materiale catalitico in accordo con la rivendicazione 1 in cui $X = F$ e n è uguale a 1.

4) Materiale catalitico in accordo con la rivendicazione 1 in cui $X = SO_3H$ e n è uguale a 2.

5) Materiale catalitico in accordo con la rivendicazione 1 dove (I) è liquido a temperatura ambiente e la supportazione viene condotta ad una temperatura vicina alla sua temperatura di ebollizione.

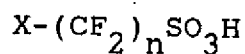
6) Materiale catalitico in accordo con la rivendicazione

5 dove la supportazione viene realizzata in ambiente chiuso, con un rapporto volumetrico tra acido di formula (I) e ossido compreso tra 0.025 e 0.3, per un tempo compreso tra 12 e 48 ore.

7) Materiale catalitico in accordo con la rivendicazione 1, dove (I) è solido a temperatura ambiente, caratterizzato dal fatto che la supportazione è preceduta da un trattamento di anidrificazione dell'acido di formula (I) mediante SOCl_2 , ed eventualmente $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$, che non vengono allontanati prima di detta supportazione.

8) Materiale catalitico in accordo con la rivendicazione 7 in cui il trattamento di anidrificazione viene condotto ad una temperatura compresa tra 20 e 80°C, per un tempo compreso tra 1 e 30 giorni, con un rapporto molare tra acido di formula (I) e SOCl_2 è compreso tra 1 e 10^{-3} , e, quando presente, con una quantità di $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ compresa tra 1 e 20 % in peso rispetto a SOCl_2 .

9) Processo di alchilazione di idrocarburi alifatici con olefine comprendente il porre a contatto il substrato idrocarburico con l'olefina, in condizioni di alchilazione, in presenza di un materiale catalitico ottenibile mediante un processo comprendente la supportazione su un ossido solido a carattere debolmente acido o anfotero di un elemento appartenente ai gruppi IV A, V A, VI A, IV B, V B e VI B, di un acido fluorosolfonico di formula (I)



dove $n = 1, 2$ o 3 , e $X = F, SO_3H$, escluso il caso in cui $X = F$ quando l'ossido è SiO_2 , dove detta supportazione, quando (I) è liquido a temperatura ambiente, viene condotta ad una temperatura compresa tra 110 e $250^\circ C$.

- 10) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui l'ossido è scelto tra $CrO_3, MoO_3, Sb_2O_4, SiO_2, WO_3$ e SnO_2 .
- 11) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui l'ossido solido di un elemento appartenente ai gruppi IV A, V A, VI A, IV B, V B e VI B, è disperso su di un materiale inerte.
- 12) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui $X = F$ e n è uguale a 1.
- 13) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui $X = SO_3H$ e n è uguale a 2.
- 14) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui l'acido di formula (I) è solido e la supportazione è preceduta da un trattamento di anidrifazione dell'acido di formula (I) mediante $SOCl_2$, ed eventualmente $(CF_3SO_2)_2O$, che non vengono allontanati prima di detta supportazione.
- 15) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui l'acido di formula (I) è liquido e la supportazione è condotta ad una temperatura vicina alla sua temperatura di ebollizione.

- 16) Processo in accordo con la rivendicazione 9 condotto ad una temperatura compresa tra -25 e 100°C , ad una pressione compresa tra 5 e 40 atm ed a una velocità spaziale LHSV compresa tra 0,1 e 50 h^{-1} .
- 17) Processo in accordo con la rivendicazione 14 condotto ad una velocità spaziale compresa tra 1 e 10 h^{-1} .
- 18) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui l'idrocarburo alifatico è un isoalcano con un numero di atomi di carbonio compreso tra 4 e 10.
- 19) Processo in accordo con la rivendicazione 16 in cui il substrato idrocarburico è isobutano.
- 20) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui l'olefina ha un numero di atomi di carbonio compreso tra 2 e 10.
- 21) Processo in accordo con la rivendicazione 18 in cui l'olefina è 1-butene, 2-butene o loro miscela.
- 22) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui il rapporto in peso tra substrato idrocarburico e olefina è compreso tra 5:1 e 100:1.
- 23) Processo in accordo con la rivendicazione 14 condotto a temperatura ambiente ed ad una velocità spaziale compresa tra 1 e 10 ore^{-1} .

Il mandatario Dott.  Marco GENNARI

23 GEN. 1995

