



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900127472
Data Deposito	22/06/1990
Data Pubblicazione	22/12/1991

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER OLIGOMERIZZARE OLEFINE LEGGERE

ENIRICERCHE S.p.A

237644/90

Descrizione 22 GIU. 1990

La presente invenzione riguarda un procedimento per oligomerizzare il propilene mediante un particolare materiale sintetico amorfo e poroso.

Sono noti diversi procedimenti di oligomerizzazione delle olefine che utilizzano come catalizzatori zeoliti sintetiche oppure materiali non zeolitici. In US 3960978, EP 31675 e US 4150062 vengono ad esempio descritti procedimenti per produrre benzine mediante oligomerizzazione di olefine in presenza di zeoliti di tipo ZSM-5. Le benzine così ottenute contengono anche una frazione di idrocarburi aromatici. Tali sostanze, soprattutto il benzene, sono indesiderabili a causa della loro nocività verso l'uomo e l'ambiente. In US 4227992, US 4456779 e US 4720600 vengono descritti procedimenti di oligomerizzazione di olefine leggere catalizzati da zeoliti di tipo ZSM-5 che, operando a temperature di almeno circa 250°C, permettono di ottenere prodotti contenenti una frazione di idrocarburi utile come carburante per motori diesel.

Attualmente, da un punto di vista industriale, il catalizzatore più ampiamente utilizzato per

l'oligomerizzazione di olefine è costituito da acido fosforico supportato su silice. La preparazione e l'utilizzo di questo catalizzatore sono descritti ad esempio in US 2694686, US 2833727, US 2913506 e US 3661801.

Questo catalizzatore non richiede temperature di reazione così alte come quelle dei processi con catalizzatore zeolitico, ma presenta numerosi altri inconvenienti: infatti è corrosivo, durante l'uso si degrada causando l'impaccamento del letto catalitico con conseguenti difficoltà nelle operazioni di scarico del catalizzatore dal reattore e, una volta esausto, non è rigenerabile e deve essere eliminato con notevoli problemi ecologici legati al suo smaltimento.

Nella domanda di brevetto IT 20494 A/88 viene descritto un gel di silice e allumina, amorfo ai raggi X, con rapporto molare silice/allumina da 30/1 a 500/1, con area superficiale da 500 a 1000 m²/g, con volume globale dei pori da 0,3 a 0,6 ml/g, con diametro medio dei pori dell'ordine di 10 Å o meno e privo, o sostanzialmente privo, di pori con diametro superiore a 30 Å.

E' stato ora da noi trovato che è possibile utilizzare questo gel di silice e allumina amorfo,

ad elevata area superficiale, microporoso e con distribuzione ristretta della dimensione dei pori, come catalizzatore per oligomerizzare il propilene. Tale catalizzatore non presenta nessuno degli inconvenienti sopra citati a proposito dell'acido fosforico su silice e anzi può essere facilmente rigenerato mediante trattamenti termici per mezzo dei quali riacquista completamente la sua attività. Conducendo l'oligomerizzazione del propilene in presenza di questo catalizzatore si ottiene un prodotto che contiene una frazione di benzine (p.eb.compreso tra 80 e 175°C) ad elevato numero di ottano e una frazione di idrocarburi a più alto peso molecolare (p.eb.compreso tra 175 e 360°). La temperatura di reazione è molto più bassa di quella necessaria ai catalizzatori zeolitici per produrre gasolio da olefine leggere ed inoltre il prodotto ottenuto secondo il processo che è oggetto della presente invenzione non contiene idrocarburi aromatici.

E' stato quindi da noi trovato un procedimento per oligomerizzare il propilene che consiste nel farlo reagire in presenza di un gel di silice e allumina, amorfo ai raggi X, con rapporto molare silice/allumina da 30/1 a 500/1, con area superficiale

da 500 a 1000 m²/g, con volume globale dei pori da 0,3 a 0,6 ml/g, con diametro medio dei pori dell'ordine di 10 Å o meno e privo, o sostanzialmente privo, di pori con diametro superiore a 30 Å.

Il gel di silice e allumina utilizzato come catalizzatore può essere usato tal quale o miscelato con opportuni ossidi metallici, aventi la funzione di diluenti.

Ossidi adatti allo scopo possono essere allumine, silici, ossidi di titanio e magnesio. Il gel di silice e il diluente possono essere miscelati in quantità ponderali da 50/50 a 95/5 e preferibilmente da 70/30 a 90/10.

I due componenti possono essere miscelati con tecniche convenzionali e la miscela viene convenientemente consolidata nella forma finale desiderata, ad esempio in forma di estrusi o granulati.

La reazione di oligomerizzazione viene effettuata preferibilmente in continuo in un reattore a flusso, a letto fisso o fluidizzato, ad una temperatura compresa tra 100°C e 250°C, preferibilmente tra 120°C e 200°C, ad una pressione compresa tra 10 e 70 atm ed con un tempo di contatto compreso tra 5 e 90 minuti.

Il propilene può essere utilizzato puro, in miscela con altre olefine oppure diluito con paraffine.

Esempio 1

Preparazione del catalizzatore

2 g di alluminio isopropilato vengono disciolti, a temperatura ambiente, in 34 g di una soluzione acquosa di tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH) al 30,6 %. La soluzione così ottenuta viene diluita con 162 g di acqua demineralizzata, scaldata a 60°C e addizionata di 104 g di tetraetilsilicato. La miscela risultante presenta i seguenti rapporti molari:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$$

$$\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,1$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 21$$

Questa miscela viene mantenuta sotto agitazione a 60°C per 30 minuti fino all'ottenimento di un gel omogeneo che viene essiccato in corrente d'aria a 90°C e quindi calcinato a 550°C prima in corrente d'azoto per 3 ore e quindi in corrente d'aria per 10 ore. Si ottengono 30 g di gel di silice e allumina, con resa quantitativa rispetto al silicio e all'alluminio inizialmente caricati, che viene granulato in particelle di di 1-2 mm. Il

prodotto ha le seguenti caratteristiche:

- rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100/1$
- area superficiale = $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (misurata tramite l'apparecchiatura Sorptomatic 1800 della Carlo Erba)
- porosità = $0,44 \text{ ml/g}$, diametro medio dei pori circa $10 \text{ \AA}$, assenza di pori con diametro superiore a $30 \text{ \AA}$ (valori determinati tramite Sorptomatic 1800 della Carlo Erba).

Esempio 2

In un reattore a flusso, in acciaio, di diametro interno di 15 mm, riscaldato mediante fornello, vengono caricati 7,1 g (10 ml) di catalizzatore alluminio-silica-gel preparato come descritto nell'esempio 1. Si alimenta propilene nelle seguenti condizioni operative:

temperatura di ingresso	150°C
temperatura del punto caldo	163°C
pressione	30 ate
tempo di contatto	21 min

I prodotti di reazione sono stati analizzati per via gascromatografica dando i seguenti risultati:

conversione propilene	70 %
selettività a	
idrocarburi leggeri (fino a C_8)	11,6 %

noneni	25,1 %
--------	--------

idrocarburi pesanti (C_9^+)	63,3 %
---------------------------------	--------

Dopo 140 ore di reazione si ottengono i seguenti risultati:

conversione propilene	51 %
-----------------------	------

selettività a

idrocarburi leggeri (fino a C_8)	9,2 %
-------------------------------------	-------

noneni	27,1 %
--------	--------

idrocarburi pesanti (C_9^+)	63,7 %
---------------------------------	--------

La frazione di prodotto contenente idrocarburi fino a 9 atomi di carbonio è una benzina di elevata qualità con RON = 96 e MON = 84

Esempio 3

In un reattore a flusso, in acciaio, di diametro interno di 15 mm, riscaldato mediante fornello, vengono caricati 7,1 g (10 ml) di catalizzatore alluminio-silica-gel preparato come descritto nell'esempio 1. Si alimenta propilene nelle seguenti condizioni operative:

temperatura di ingresso	120°C
-------------------------	-------

temperatura del punto caldo	127°C
-----------------------------	-------

pressione	30 ate
-----------	--------

tempo di contatto	41 min
-------------------	--------

I prodotti di reazione sono stati analizzati per via gascromatografica dando i seguenti risultati:

conversione propilene 77 %

selettività a

idrocarburi leggeri (fino a C_8) 8,1 %

noneni 36,4 %

idrocarburi pesanti (C_9^+) 55,5 %

Esempio 4 - (comparativo)

Nello stesso reattore dell'esempio precedente vengono caricati 8,3 g (10 ml) di catalizzatore acido fosforico su silice in estrusi di 6,5 mm di lunghezza e 5 mm di diametro, preparato come descritto nell'esempio n. 3 di GB 863.539. Si alimenta propilene nelle seguenti condizioni operative:

temperatura di ingresso 150°C

temperatura del punto caldo 154°C

pressione 30 ate

tempo di contatto 17 min

I prodotti di reazione sono stati analizzati per via gascromatografica dando i seguenti risultati:

conversione propilene 48 %

selettività a

idrocarburi leggeri (fino a C_8) 4,3 %

noneni 48,0 %

idrocarburi pesanti (C_9^+) 47,7 %

Queste prestazioni rimangono invariate per almeno

100 ore di reazione.

Si nota come l'attività del catalizzatore alluminio-silica-gel sia superiore, soprattutto ad inizio vita, a quella del catalizzatore tradizionale acido fosforico su silice.

Esempio 5

In questo esempio viene utilizzato lo stesso catalizzatore dell'esempio 2 dopo averlo rigenerato mediante trattamento termico in aria a 500°C per 7 ore (gradiente di riscaldamento = 50 gradi/ora). 7,1 g (10 ml) di questo catalizzatore rigenerato vengono caricati in un reattore a flusso, in acciaio, di diametro interno di 15 mm, riscaldato mediante fornello. Si alimenta propilene nelle seguenti condizioni operative:

temperatura di ingresso	150°C
temperatura del punto caldo	163°C
pressione	30 ate
tempo di contatto	21 min

I prodotti di reazione sono stati analizzati per via gascromatografica dando i seguenti risultati:

conversione propilene	63 %
selettività a	
idrocarburi leggeri (fino a C ₈)	9,6 %
noneni	22,8 %

idrocarburi pesanti (C_9^+) 67,6 %

Dopo 180 ore di reazione si ottengono i seguenti risultati:

conversione propilene 51 %

selettività a

idrocarburi leggeri (fino a C_8) 13,4 %

noneni 25,0 %

idrocarburi pesanti (C_9^+) 61,6 %

Questi dati dimostrano che le prestazioni del catalizzatore gel di silice e allumina possono essere ripristinate per mezzo di una rigenerazione termica.

Rivendicazioni

1. Metodo per oligomerizzare propilene che consiste nel far reagire detta olefina mediante un catalizzatore gel di silice e allumina, amorfo ai raggi X, con rapporto molare silice/allumina da 30/1 a 500/1, con area superficiale da 500 a 1000 m^2/g , con volume globale dei pori da 0,3 a 0,6 ml/g, con diametro medio dei pori dell'ordine di 10 Å o meno e privo, o sostanzialmente privo, di pori con diametro superiore a 30 Å.

2. Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 dove la reazione è condotta ad una temperatura compresa tra 100°C e 250°C.

idrocarburi pesanti (C_9^+) 67,6 %

Dopo 180 ore di reazione si ottengono i seguenti risultati:

conversione propilene 51 %

selettività a

idrocarburi leggeri (fino a C_8) 13,4 %

noneni 25,0 %

idrocarburi pesanti (C_9^+) 61,6 %

Questi dati dimostrano che le prestazioni del catalizzatore gel di silice e allumina possono essere ripristinate per mezzo di una rigenerazione termica.

Rivendicazioni

1. Metodo per oligomerizzare propilene che consiste nel far reagire detta olefina mediante un catalizzatore gel di silice e allumina, amorfo ai raggi X, con rapporto molare silice/allumina da 30/1 a 500/1, con area superficiale da 500 a 1000 m^2/g , con volume globale dei pori da 0,3 a 0,6 ml/g, con diametro medio dei pori dell'ordine di 10 Å o meno e privo, o sostanzialmente privo, di pori con diametro superiore a 30 Å.

2. Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 dove la reazione è condotta ad una temperatura compresa tra 100°C e 250°C.

3. Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 dove la reazione è condotta ad una temperatura compresa tra 120°C e 200°C.
4. Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 dove la reazione è condotta ad una pressione compresa tra 10 e 70 atm.
5. Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 dove il tempo di contatto è compreso tra 5 e 90 minuti.
6. Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 dove il catalizzatore gel di silice e allumina viene utilizzato in miscela con ossidi metallici scelti tra allumina, silici, ossidi di titanio o magnesio, con un rapporto in peso gel di silice e allumina/ossido metallico da 50/50 a 95/5 e preferibilmente da 70/30 a 90/10.

Il mandatario Dr. Carlo CIONI



22 GIU. 1990

