



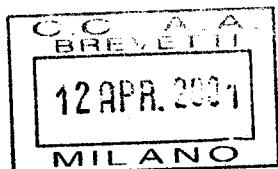
MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900923132
Data Deposito	12/04/2001
Data Pubblicazione	12/10/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER OTTENERE UN CARBURANTE TAGLIO DIESEL MEDIANTE OLIGOMERIZZAZIONE DI OLEFINE O LORO MISCELE



M 2001 A 000782

## "PROCEDIMENTO PER OTTENERE UN CARBURANTE "TAGLIO DIESEL" MEDIANTE OLIGOMERIZZAZIONE DI OLEFINE O LORO MISCELE "

SNAMPROGETTI S.p.A.- Via De Gasperi 16 - San Donato Milanese-MI

ENITECNOLOGIE S.p.A.- Via Maritano 26 - San Donato Milanese-MI

### Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per ottenere un carburante "taglio diesel" mediante oligomerizzazione di olefine o loro miscele in presenza di un particolare materiale sintetico cristallino poroso.

Per "taglio diesel" si intende un distillato medio con un intervallo dei punti di ebollizione dei prodotti che lo compongono compreso fra 200 e 360°C e con una densità compresa fra 0.760 e 0.935 a 15°C.

L'oligomerizzazione di olefine leggere, industrialmente applicata soprattutto con catalisi omogenea, è stata una tra i primi esempi di applicazione della catalisi acida eterogenea e in particolare di zeoliti in forma acida. I processi di oligomerizzazione delle olefine leggere ( $C_2-C_4$ ) sono usati principalmente per la sintesi di olefine superiori e si contraddistinguono per la loro flessibilità in quanto consentono l'ottenimento di miscele olefiniche con opportune caratteristiche (lunghezza della catena, tipo di catena lineare o ramificata, etc.).

Infatti durante il processo di oligomerizzazione si possono formare oltre ai prodotti appartenenti al taglio diesel, anche prodotti appartenenti alla frazione benzine (punto di ebollizione inferiore a 180°C e alto numero di ottano).

Durante l'oligomerizzazione di olefine, le caratteristiche fisiche dei prodotti ottenuti (numero di cetano, punto di ebollizione, viscosità, etc.) sono influenzate fortemente dal grado di ramificazione dei prodotti. Se il catalizzatore usato non è selettivo, la ramificazione diventa rilevante, abbassando il numero di cetano nel carburante diesel. Per questa ragione è preferibile utilizzare un catalizzatore selettivo, costituito da zeoliti in forma acida, che permetta di diminuire il grado di ramificazione, favorendo quindi il numero di cetano.

L'uso di zeoliti selettive, quali la ZSM-5 è noto da tempo. Il processo MOGD (Mobil Olefins to Gasoline and Distillate), proposto da Mobil (US-4150062; US-4227992) e sviluppato a cavallo tra gli anni '70 e '80, utilizzava infatti la zeolite ZSM-5 come catalizzatore. I prodotti che si ottengono dalla reazione di buteni sono trimeri e tetrameri, caratterizzati da un basso grado di ramificazione. La frazione gasolio è comunque minoritaria rispetto a quella jet fuel e quindi, anche se questo processo offre un gasolio di buona qualità (numero di cetano>50), è più interessante per produrre jet fuel che gasolio.

Altre zeoliti a pori medi, ZSM-12, -23, etc. producono oligomeri a basso grado di ramificazione per il fenomeno di "shape selectivity". Questo fa sì che il taglio benzina abbia, in assenza di aromatici, basso numero di ottano mentre il taglio diesel abbia alto numero di cetano. Esempi di utilizzo di questo tipo di materiali, per produrre diesel fuel ad elevato indice di cetano, sono riportati in alcuni recenti brevetti della Mobil (US-5639931; US-5780703).

I materiali acidi amorfi (silico-allumine), zeoliti a pori grandi, resine a

scambio cationico e acidi supportati (es. acido fosforico) producono invece oligomeri ad elevato grado di ramificazione e un taglio diesel a basso numero di cetano.

Ad una categoria particolare appartengono anche tutti i supporti acidi supportati con Ni. Tale metallo è infatti in grado di competere con i siti acidi del supporto, riducendo le reazioni di isomerizzazione e formando oligomeri a basso grado di ramificazione (JP 07309786), ma favorendo al contempo la dimerizzazione sull'oligomerizzazione a prodotti più pesanti, dando luogo a prodotti con punto di ebollizione inferiore a quello che contraddistingue il taglio diesel.

La Mobil è la compagnia più attiva nel settore, anche per difendere il suo processo a base di ZSM-5. Ha brevettato sistemi catalitici con zeoliti modificate, quali ZSM-23 con superficie esterna disattivata con boro nitruri (US-5250484) o sottoposta a trattamenti di steaming in temperatura e con la superficie esterna disattivata da opportuni depositi di coke (US-5234875). In entrambi questi processi di oligomerizzazione la resa della frazione diesel è sempre minoritaria (<20% peso) rispetto alla frazione benzine. Inoltre ha brevettato con ZSM-5 e ZSM-23 modificate un processo a più stadi che abbina all'oligomerizzazione delle olefine leggere le reazioni di metatesi e successiva oligomerizzazione, ottenendo sul prodotto finale numeri di cetano di 50-70 (WO 93/06069).

Broken Hill ha brevettato zeoliti (ZSM-5, -11, -12) modificate con >0.2% in peso di ossidi di K, Na, Ca (rispetto al peso del catalizzatore, inteso come zeolite più legante) in sistemi combinati FCC e

*MW*

oligomerizzazione (US-4675460). In tutti gli esempi del brevetto, la resa della frazione diesel è inferiore al 28% in peso rispetto a tutti i prodotti ottenuti.

Neste OY ha ottenuto prodotti con numero di cetano pari a 49 e resa della frazione diesel inferiore al 50% in peso in presenza di ZSM-5 dopata con 0.01-1% in peso di Ca (EP 0539126); oppure pari a 55 e resa nella frazione diesel inferiore al 58% in peso con ZSM-5 dopata con 1-3% in peso di Cr (WO 96/20988).

Eniricerche S.p.A. e Agip S.p.A hanno brevettato (IT-1204005) un processo di oligomerizzazione di olefine leggere condotto in presenza di una zeolite strutturalmente simile alla ZSM-5, la titanioaluminiosilicalite (Al-Ts-1), che consente di ottenere miscele di olefine e aromatici con numero di atomi di carbonio da 5 a 20 con selettività superiore all' 87%.

Abbiamo trovato che effettuando la reazione di oligomerizzazione delle olefine in presenza di una titanioaluminiosilicalite in determinati rapporti e con un contenuto di ossido di titanio fuori dal reticolo cristallino (extraframework) assente o al di sotto di determinati valori e conducendola ad una pressione elevata è possibile ottenere alte rese di prodotti ad alto numero di cetano, adatti quali combustibili per motori diesel, in cui gli idrocarburi aromatici sono o sostanzialmente assenti o in quantità molto limitata.

Il procedimento, oggetto della presente invenzione, per ottenere un carburante "taglio diesel" avente un CN (numero di cetano) uguale o maggiore di 48 ed un contenuto di aromatici minore dello 0,4 % in peso a

partire da olefine leggere o loro miscele, è caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi:

- oligomerizzare dette olefine in presenza di zeoliti sintetiche contenenti ossidi di silicio, titanio e alluminio, aventi un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compreso fra 100 e 300, preferibilmente fra 200 e 300, un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  maggiore di 41, preferibilmente uguale o maggiore di 46, e un contenuto di ossido di titanio fuori dal reticolo cristallino (extraframework) assente o minore del 25 % in peso, preferibilmente assente o al massimo minore del 5 %, rispetto a tutto l'ossido di titanio presente, ad una temperatura compresa fra 180 e 300°C, preferibilmente fra 200 e 250°C, ad una pressione maggiore di 40 atm, preferibilmente compresa fra 45 e 80 atm, e ad una velocità spaziale WHSV uguale o maggiore di  $1 \text{ h}^{-1}$ , preferibilmente compresa fra 1,5 e 3  $\text{h}^{-1}$ , in modo da ottenere una corrente costituita essenzialmente da idrocarburi oligomerizzati C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>;
- distillare la corrente ottenuta dall'oligomerizzazione in modo da separare una corrente idrocarburica C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> da una corrente idrocarburica C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>;
- idrogenare la corrente idrocarburica separata C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>.

Le olefine leggere utilizzate per la reazione di oligomerizzazione hanno un numero di atomi di carbonio compreso fra 2 e 10, preferibilmente compreso fra 2 e 6: l'etilene, il propilene, l'1-butene, il 2-butene cis e trans, penteni ed eseni, presi singolarmente o in miscela, sono i preferiti.

Le olefine inoltre essere impiegate pure o diluite con inerti quali l'azoto,

il metano, l'etano, il butano ed altre paraffine superiori, etc., nonché con parte dei prodotti di reazione.

I prodotti che si ottengono con detta oligomerizzazione sono soprattutto olefine aventi un numero di atomi di carbonio compreso fra 5 e 24 con un contenuto in idrocarburi aromatici inferiore allo 0,4 % in peso.

La reazione di oligomerizzazione può essere condotta in letto fisso o fluidizzato a temperature, pressioni, portate dei reagenti che possono variare negli intervalli sopra riportati e dipendono anche dalla particolare miscela alimentata al reattore.

La corrente C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> separata mediante distillazione può essere preferibilmente riciclata allo stadio di oligomerizzazione.

Lo stadio di distillazione può essere effettuato con metodi convenzionali in modo da separare i prodotti con punti di ebollizione nell'intervallo 200-360°C.

Lo stadio di idrogenazione della corrente idrocarburica separata C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> può essere effettuato secondo procedure note, sia con metodo continuo sia con metodo discontinuo. In particolare può essere condotto alimentando idrogeno alla pressione compresa fra 5 e 20 atm ed alla temperatura compresa fra 50 e 150°C e lasciando reagire per un tempo variabile da 2 a 20 ore in presenza di un catalizzatore di idrogenazione, palladio o platino supportato, ad esempio 5 % in peso di palladio o platino su carbone attivo.

Il prodotto ottenuto dopo lo stadio di idrogenazione, il carburante "taglio diesel", può arrivare ad avere anche un CN uguale o maggiore di 50 ed un contenuto di aromatici nullo od almeno inferiore allo 0,2 % in peso. La

resa della frazione diesel è sempre superiore al 60% in peso rispetto al totale dei prodotti C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> ottenuti nella reazione di oligomerizzazione.

Vengono ora forniti alcuni esempi aventi lo scopo di meglio illustrare l'invenzione che non devono essere considerati una limitazione alla presente invenzione.

#### Esempio 1

Una zeolite Al-TS-1 viene sintetizzata con rapporti molari da analisi chimica di SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=218 e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>3</sub>=122. Il catalizzatore è una zeolite cristallina e il Ti è tutto in struttura come evidenziato dalle analisi XRD e UV-Vis.

La sintesi viene così condotta. Una soluzione contenente 210.4 g of TEOS (TetraEtilOrtoSilicato) e 11.52 g of TEOT (TetraEtilOrtoTitanato) viene aggiunta ad una soluzione costituita da 100.6 g of TPAOH (TetraPropilAmmonio idrossido, 31.5% peso in soluzione acquosa libera da cationi alcalini), 1.37 g di Al(iPrOH)<sub>3</sub> (alluminio isopropossido), 50 g di H<sub>2</sub>O. Dopo idrolisi e 3 h di invecchiamento a 40°C, si aggiungono altri 565.7 g di H<sub>2</sub>O. La miscela reagente così ottenuta ha pH=11.6 e la seguente composizione molare: SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>=20, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=300, templante/SiO<sub>2</sub>=0.25 e H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=40. La miscela viene trasferita in autoclave in acciaio e riscaldata a 100°C sotto pressione autogena per 5 giorni, sempre in agitazione. Il solido cristallino viene scaricato dall'autoclave, separato dalle acque madri, essiccato a 120°C per 4 ore e calcinato a 550°C per 5 ore in aria.

#### Esempio 2

Una zeolite Al-TS-1 viene sintetizzata con SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=213 e

*MM*

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_3=50$ . Il catalizzatore è una zeolite cristallina e il Ti è tutto in struttura come evidenziato dalle analisi XRD e UV-Vis.

La sintesi viene condotta come descritto in esempio 1, utilizzando una miscela reagente di uguale composizione molare. La miscela viene trasferita in autoclave in acciaio e riscaldata a  $180^\circ\text{C}$  sotto pressione autogena per 4 ore, in statico.

#### Esempio 3-Comparativo

Una zeolite Al-TS-1 viene sintetizzata con  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=124$  e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_3=41$ . Il catalizzatore è una zeolite cristallina, La preparazione è fatta in modo da ottenere il Ti solo parzialmente in struttura, con formazione di anatasio nella porzione extraframework, come evidenziato dalle analisi XRD e UV-Vis.

La sintesi viene condotta come descritto in esempio 1, utilizzando una miscela reagente di uguale composizione molare. La miscela viene trasferita in autoclave in acciaio e riscaldata a  $170^\circ\text{C}$  sotto pressione autogena per 15 ore, con agitazione basculante.

#### Esempio 4

Il catalizzatore dell'esempio 1 è stato provato nella reazione di oligomerizzazione di 1-butene in un reattore a letto fisso alle condizioni sotto descritte.

4 g del catalizzatore solido, macinato e granulato a 20-40 mesh, viene caricato nel reattore al centro della zona isoterma del forno tramite apposito setto poroso. La prova catalitica è preceduta da un trattamento di attivazione alla temperatura di  $300^\circ\text{C}$  in flusso di azoto per 3 ore. Al termine del pretrattamento, si raffredda il reattore a temperatura

ambiente, si alimenta il 1-butene ad un WHSV=2 h<sup>-1</sup> e si porta il sistema alla pressione di 45 Bar e alla temperatura di 230°C.

I prodotti ottenuti nella reazione di oligomerizzazione di 1-butene sono stati analizzati per via gas-cromatografica. In Tabella 1 si riportano conversione, selettività alla frazione di interesse C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> e percentuale di aromatici.

La distillazione viene fatta sotto vuoto in un pallone riscaldato a 145°C. La frazione leggera viene separata, mentre la frazione diesel viene mandata all'idrogenazione. L'idrogenazione viene effettuata in autoclave alle seguenti condizioni operative: catalizzatore=5% Pd/carbone, H<sub>2</sub>, P=50 Bar, T=90°C, 17 h. Al termine della prova la miscela di paraffine e catalizzatore viene filtrata, il catalizzatore recuperato per il suo riutilizzo. Sulla soluzione paraffinica viene valutato il numero di cetano (CN).

#### Esempio 5

Il catalizzatore dell'esempio 2 è stato provato nella reazione di oligomerizzazione di 1-butene alle condizioni dell'esempio 4. In Tabella 1 si riportano conversione, selettività alla frazione di interesse C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, percentuale di aromatici e il numero di cetano dopo distillazione e idrogenazione come nell'esempio 4.

#### Esempio 6

Il catalizzatore dell'esempio 3 è stato provato nella reazione di oligomerizzazione di 1-butene alle condizioni dell'esempio 5. In Tabella 1 si riportano conversione, selettività alla frazione di interesse C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> e percentuale di aromatici.

### Esempio 7 (Comparativo)

Il catalizzatore dell'esempio 2 è stato provato nella reazione di oligomerizzazione di 1-butene alle condizioni dell'esempio 2 dell'IT-1204005 ( $T=260^{\circ}\text{C}$ ;  $P=1$  Ata;  $\text{WHSV}=0,6 \text{ h}^{-1}$ ). In Tabella 1 si riportano conversione e selettività alla frazione di interesse  $\text{C}_{12}-\text{C}_{20}$ , percentuale di aromatici e il numero di cetano dopo distillazione e idrogenazione come nell'esempio 4.

Tabella 1

Esempio	WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Conv (%)	Sel. $\text{C}_{12}-\text{C}_{20}$ (%)	NC	Aromatici (% p)
4	2,06	230	99,93	69,99	50	<0,1
5	2,03	230	99,90	73,83	53	<0,1
6	2,04	230	44,65	28,00	45	<0,1
7	0,6	260	99,90	87,50	40	2,5

## Rivendicazioni

1) Procedimento per ottenere un carburante "taglio diesel" avente un CN (numero di cetano) uguale o maggiore di 48 ed un contenuto di aromatici minore dello 0,4 % in peso a partire da olefine o loro miscele, caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi:

- oligomerizzare dette olefine aventi un numero di atomi di carbonio compreso fra 2 e 10 in presenza di zeoliti sintetiche contenenti ossidi di silicio, titanio e alluminio, aventi un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compreso fra 100 e 300, un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  maggiore di 41 e un contenuto di ossido di titanio fuori dal reticolo cristallino (extraframework) assente o minore del 25 % rispetto a tutto l'ossido di titanio presente,  
ad una temperatura compresa fra 180 e 300°C, ad una pressione maggiore di 40 atm e ad una velocità spaziale WHSV uguale o maggiore di  $1 \text{ h}^{-1}$ , in modo da ottenere una corrente costituita essenzialmente da idrocarburi oligomerizzati  $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ ;
- distillare la corrente ottenuta dall'oligomerizzazione in modo da separare una corrente idrocarburica  $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$  da una corrente idrocarburica  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ ;
- idrogenare la corrente idrocarburica separata  $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ .

2) Procedimento come da rivendicazione 1 dove la corrente idrocarburica  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  separata mediante lo stadio di distillazione viene riciclata allo stadio di oligomerizzazione.

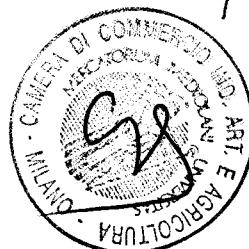
3) Procedimento come da rivendicazione 1 dove le zeoliti sintetiche hanno un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compreso fra 200 e 300 ed un rapporto

molare  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  uguale o maggiore di 46.

- 4) Procedimento come da rivendicazione 1 dove le zeoliti sintetiche hanno un contenuto di ossido di titanio fuori dal reticolo cristallino (extraframework) assente o minore del 5 % rispetto a tutto l'ossido di titanio presente.
- 5) Procedimento come da rivendicazione 1 dove la reazione viene effettuata ad una temperatura compresa fra 200 e 250°C, ad una pressione compresa fra 45 e 80 atm e ad una velocità spaziale WHSV compresa fra 1,5 e 3  $\text{h}^{-1}$ .
- 6) Procedimento come da rivendicazione 1 dove le olefine hanno un numero di atomi di carbonio compreso fra 2 e 6.
- 7) Procedimento come da rivendicazione 6 dove le olefine sono scelte fra l'etilene, il propilene, l'1-butene, il 2-butene cis e trans, penteni ed eseni, presi singolarmente o in miscela.
- 8) Procedimento come da almeno una delle rivendicazioni da 1 a 7 dove il carburante "taglio diesel" ottenuto ha un CN uguale o maggiore di 50 ed un contenuto di aromatici uguale o minore dello 0,2 % in peso.

SB/p

IL MANDATARIO Dr. MARCO GENNARI



12 APR. 2001