

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166348 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2420/88

(51) Int.Cl.5 C 07 C 2/12
//B 01 J 29/28

(22) Indleveringsdag: 04 maj 1988

(41) Alm. tilgængelig: 06 nov 1988

(44) Fremlagt: 13 apr 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 05 maj 1987 IT 20370/87

(71) Ansøger: *Eniricerche S.p.A.; Corso Venezia 16; Milano, IT, *Agip S.p.A.; Corso Venezia 16; Milano, IT

(72) Opfinder: Aldo *Giusti; IT, Stefano *Gusi; IT, Guisepe *Bellussi; IT, Vittorio *Fattore; IT

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

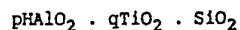
(54) **Fremgangsmåde til oligomerisering af lette olefiner eller blandinger deraf ved hjælp af en syntetisk zeolit**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2420-88

En fremgangsmåde til oligomerisering af lette olefiner eller blandinger deraf omfatter, at olefinerne, eventuelt fortyndet med en indifferent gas, omsættes ved hjælp af syntetiske zeolitter, der indeholder silicium, titan- og aluminiumoxider og i deres calcinerede og vandfri tilstand har følgende empiriske formel:



hvor p har en værdi større end 0 og mindre end eller lig med 0,050, og q har en værdi større end 0 og mindre end eller lig 0,025, og H⁺-ionen af HALO₂ kan være i det mindste delvist substituerbar eller substitueret med kationer.

Ved fremgangsmåden opnås høj selektivitet og omdannelsesgrad.

DK 166348 B

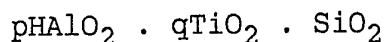
Den foreliggende opfindelse angår en fremgangs-
måde til oligomerisering af lette olefiner ved hjælp af
et syntetisk, krystallinsk, porøst materiale.

Der kendes adskillige fremgangsmåder til oligo-
5 merisering af olefiner, ved hvilke der anvendes synte-
tiske zeolitter som katalysatorer.

Fra US-patentskrift nr. 3.756.942, 3.760.024,
3.775.501, 3.827.968, 3.960.978, 4.021.502, 4.150.062
og 4.227.992 kendes fremgangsmåder til fremstilling af
10 højoktanbenziner ud fra olefiner ved hjælp af zeolitter
af "ZSM-typen", dvs. zeolitter bestående af silicium-
og aluminiumoxider.

Det har ifølge opfindelsen vist sig, at en syn-
tetisk zeolit indeholdende silicium-, titan- og alumi-
15 niumoxider er i stand til at oligomerisere de lette
olefiner med højere selektivitet og omdannelsesgrad,
end der opnås med de tidligere nævnte katalysatorer ved
samme temperatur.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangs-
20 måde til oligomerisering af lette olefiner eller blan-
dinger deraf, hvilken fremgangsmåde omfatter, at man
omsætter disse olefiner, eventuelt fortyndet med en
indifferent gas, ved hjælp af syntetiske zeolitter,
der indeholder silicium-, titan- og aluminiumoxider og
25 i deres calcinerede og vandfri tilstand har følgende
empiriske formel:



hvor p har en værdi større end 0 og mindre end eller
lig med 0,050, og q har en værdi større end 0 og mindre
30 end eller lig 0,025, og H^+ -ionen af HALO_2 kan være i
det mindste delvist substituerbar eller substitueret
med kationer.

Overgangen fra en kationform til en anden kat-
ionform kan opnås ved de sædvanlige indenfor teknikken
35 kendte ionbytningsmetoder.

Oligomerisationsreaktionen udføres ved en tempe-
ratur i området fra 220 til 300°C, fortrinsvis fra 230

til 270°C, under et tryk, der fortrinsvis ligger i området fra 1 til 30 atm absolut tryk, og en specifik volumetrisk fødehastighed, WHSV, i området fra 0,1 til 10 timer⁻¹, fortrinsvis mellem 0,3 og 5 timer⁻¹.

5 Antallet af carbonatomer i de lette olefiner ligger i området fra 2 til 10, fortrinsvis i området fra 2 til 4.

 Produkterne, der opnås ved fremgangsmåden, er først og fremmest olefiner og aromatiske carbonhydro-
10 der indeholdende fra 5 til 20 carbonatomer.

 De ovenfor definerede, syntetiske zeolitter indeholdende silicium-, titan- og aluminiumoxider viser sig at være krystallinske, når de testes ved røntgenundersøgelse.

15 En sådan undersøgelse udførtes ved hjælp af et pulverdiffraktometer udstyret med et elektronisk pulstællesystem under anvendelse af CuK α -bestråling. Til beregning af intensitetsværdierne måltet toppenes højder, og den procentvise værdi af hver af disse i forhold
20 hold til den højeste top beregnedes. De væsentligste reflektioner for det calcinerede og vandfri produkt er karakteriseret ved de følgende d -værdier (hvor d er den interplanare afstand)..:

	d (Å)	Relativ intensitet
	11,14 + 0,10	vs
	9,99 + 0,10	s
	9,74 + 0,10	m
5	6,36 + 0,07	mw
	5,99 + 0,07	mw
	4,26 + 0,05	mw
	3,86 + 0,04	s
	3,82 + 0,04	s
10	3,75 + 0,04	s
	3,72 + 0,04	s
	3,65 + 0,04	m
	3,05 + 0,02	mw
	2,99 + 0,02	mw

15 (vs = meget stærk; s = særk; m = middel; mw = middel-svag).

Zeolitterne anvendt ifølge opfindelsen udviser et IR-spektrum karakteriseret med i det mindste de følgende mest repræsentative værdier for ω_n (hvor ω_n er 20 bølgetallet):

	ω_n (cm^{-1})	Relativ intensitet
	1220 - 1230	w
	1080 - 1110	s
	965 - 975	mw
25	795 - 805	mw
	550 - 560	m
	450 - 470	ms

(s = stærk; ms = middel-stærk; m = middel; mw = middel-svag; w = svag).

30 Fremgangsmåden til fremstilling af nævnte zeolitter er karakteriseret ved, at et siliciumderivat, et titanderivat, et aluminiumderivat og en nitrogenholdig, organisk base omsættes under hydrotermiske betingelser med et $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -molforhold for reaktanterne højere 35 end 100, fortrinsvis i området fra 300 til 400, et $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -molforhold for reaktanterne højere end 5,

fortrinsvis i området fra 15 til 25, et H_2O/SiO_2 -molforhold for reaktanterne, der fortrinsvis ligger i området fra 10 til 100, helst i området fra 30 til 50, eventuelt i tilstedeværelse af et eller flere alkali- eller jordalkalimetalsalte og/eller -hydroxider med et M/SiO₂-molforhold (hvor M er alkali- eller jordalkalimetalkationen) for reaktanterne på mindre end 0,1, fortrinsvis mindre end 0,01, eller på 0.

I den empiriske formel for materialet er aluminium vist på $HALO_2$ -form for at vise, at materialet er på H^+ -form. Ved udtrykkelse af forholdene mellem de forskellige reaktanter anvendes Al_2O_3 -formen for aluminium, idet den er den mest almindelige.

Siliciumderivatet vælges blandt silicagel, silicasol og alkylsilikater, blandt hvilke tetraethylsilikat foretrækkes. Titanderivatet vælges blandt salte, som f.eks. halogeniderne, og de organiske titanderivater, som f.eks. alkyltitanaterne, fortrinsvis tetraethyltitanat. Aluminiumderivatet vælges blandt saltene, som f.eks. halogeniderne og nitraterne, hydroxiderne og de organiske derivater, som f.eks. alkylaluminaterne, fortrinsvis isopropylaluminat.

Den nitrogenholdige, organiske base kan være et alkylammoniumhydroxid, fortrinsvis tetrapropylammoniumhydroxid.

Når tetrapropylammoniumhydroxid anvendes er TPA^+/SiO_2 -forholdet (hvor $TPA =$ tetrapropylammonium) for reaktanterne i området fra 0,1 til 1, fortrinsvis fra 0,2 til 0,4. Reaktanterne fås til at reagere ved, at man udsætter dem for en temperatur fra 100 til 200°C, fortrinsvis fra 160 til 180°C, ved en pH-værdi i området fra 9 til 14, fortrinsvis fra 10 til 12, i et tidsrum på mellem 1 time og 5 dage, fortrinsvis 3 timer og 10 timer.

Titan-aluminium-silicalitet opsamles ved filtrering eller centrifugering, det vaskes, tørres og calci-

neres, fortrinsvis ved 500-600°C i et tidsrum, der fortrinsvis ligger i området fra 4 til 8 timer, hvorefter det ionbyttes til den sure form ved metoder, der er kendte indenfor teknikken.

5 Ifølge en anden praktisk udførelsesform kan titan-aluminium-silicalit bindes med amorft oligomert silica med et oligomert silica/titan-aluminium-silicalit-forhold, der ligger i området fra 5:95 til 20:80, hvorved titan-aluminium-silicalitkrystallerne bindes i kry-
10 stalgitteret ved hjælp af Si-O-Si-bindinger, og materialet af titan-aluminium-silicalitkrystaller med silica foreligger i form af mikrosfæriske legemer med en diameter i området fra 5 til 1000 µm.

Ifølge yderligere en praktisk udførelsesform kan
15 det opnåede materiale som sådan eller i form af mikrosfæriske legemer pelleteres eller ekstruderes efter metoder, der er kendte indenfor teknikken, til opnåelse af pellets eller ekstrudater med den ønskede størrelse og dernæst calcineres ved temperaturer, der fortrinsvis
20 ligger i området fra 500 til 600°C.

Endvidere kan en bærer sættes til titan-aluminium-silicalitet som sådan eller i bundet form, hvilken bærer vælges blandt mere eller mindre indifferente materialer, der er velkendte fra litteraturen, såsom
25 aluminiumoxider, kaoliner, silicamaterialer osv., idet mængden af denne bærer er i området fra 10 til 40 vægt%, fortrinsvis fra 15 til 35 vægt%. Endelig fremstilles og calcineres blandingen.

Olefinerne anvendt til oligomerisationsreaktio-
30 nen omfattende fra 2 til 10 carbonatomer kan være ethylen, propylen, 1-buten, cis- og trans-2-buten, isobuten osv., enten som de enkelte forbindelser eller som blandinger.

De kan ydermere anvendes i ren form eller for-
35 tyndet med indifferente materialer, såsom nitrogen, methan, ethan, butan og andre højere paraffiner, osv., eller med en portion af reaktionsprodukterne.

De uomsatte olefiner kan skilles fra ved hjælp af sædvanlige fremgangsmåder og tilbageføres.

Oligomerisationsreaktionen kan udføres gennem et fast leje eller et fluidiseret leje ved temperaturer, tryk, strømningshastigheder for reaktanterne, der kan variere indenfor et bredt område og afhænger af den særlige blanding, der ledes til reaktoren.

Til nærmere belysning af opfindelsen gengives i det følgende nogle eksempler.

10

Eksempel 1

Dette eksempel illustrerer fremstillingen af titan-aluminium-silicalit.

0,2 g aluminiumisopropoxid opløses i 54 g af en opløsning af tetrapropylammoniumhydroxid med en koncentration på 18,7 vægt%. 2,3 g tetraethylorthotitanat opløses separat i 41,6 g tetraethylsilikat, og denne opløsning sættes til den tidligere fremstillede under omrøring.

20 Den samlede masse holdes opvarmet ved 50-60°C, hele tiden under omrøring, indtil en enkelt-faseopløsning opnås, hvorefter 100 cm³ vand tilsættes.

Den opnåede opløsning fyldes i en autoklav og opvarmes under dens autogene tryk ved 170°C i 4 timer.

25 Produktet udtages, centrifugeres og vaskes to gange ved gendispersion og centrifugering, hvorefter det tørres i 1 time ved 120°C og calcineres i 4 timer ved 550°C i luft.

Sammensætningen af reaktionsblandingen og sammensætningen af de opnåede produkter er angivet i tabel 1.

T a b e l 1

Eksempel	Molære sammensætning af reaktionsblandingen			Molære sammensætning af produkterne		
	SiO_2/TiO_2	SiO_2/Al_2O_3	TPA^+/SiO_2	H_2O/SiO_2	SiO_2/TiO_2	SiO_2/Al_2O_3
1	20	400	0,25	40	46	161

Eksempel 2

I en stålreaktor med en indre diameter på 10 mm og opvarmet ved hjælp af en elektrisk varmekilde fyldes 1,5 cm³ titan-aluminium-silicalit fremstillet ifølge eksempel 1 (SiO₂/Al₂O₃ = 161; SiO₂/TiO₂ = 46) og udsat for granulering og sigtning til opsamling af fraktionen fra 0,42-0,84 mm (20 til 40 mesh), ASTM.

Katalysatoren opvarmes under nitrogen til reaktionstemperaturen, hvorefter propylen tilføres. Reaktionsprodukterne analyseres ved gaschromatografi, idet der foretages udtagelse af prøver på apparatlinien.

Procesbetingelserne og de opnåede resultater er følgende:

	Temperatur	= 260°C
15	Tryk	= 1 abs.atm
	WHSV	= 0,6 timer ⁻¹
	C ₃ H ₆ /N ₂ -forhold	= 1/2 (volumen/volumen)
	C ₃ H ₆ -omdannelse	= 98% (vægt/vægt)
	Udbytte af C ₅ og højere	
20	olefinoligomere	= 87% (vægt/vægt)
	Selektivitet mod	% (vægt/vægt)
	C ₂	= 0,2
	C ₃ H ₈	= 0,6
	C ₄	= 11
25	C ₅	= 17
	C ₆	= 17
	C ₇ og højere	= 54

I dette og i de følgende eksempler er WHSV defineret som:

$$30 \quad \frac{\text{vægt af tilført olefin}}{\text{vægt af katalysator}} \quad \frac{1}{h}$$

Eksempel 3

I samme reaktor som i eksempel 2 fyldes 1,5 cm³ titan-aluminium-silicalit fremstillet ifølge eksempel 1 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 161$; $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 46$), formalet og sigtet til opsamling af fraktionen på 0,42-0,84 mm (20-40 mesh), ASTM.

Katalysatoren opvarmes under nitrogen til reaktionstemperaturen, hvorefter propylen tilføres. Analysen af produkterne udføres på apparatlinien ved gaschromatografi.

Procesbetingelserne og de opnåede resultater er følgende:

Temperatur	= 240°C
Tryk	= 1 abs.atm
15 WHSV	= 0,6 timer ⁻¹
C ₃ H ₆ /N ₂ -forhold	= 1/2 (volumen/volumen)
C ₃ H ₆ -omdannelse	= 42% (vægt/vægt)
Udbytte af C ₅ og højere oliefinoligomere	= 34% (vægt/vægt)
20 Selektivitet mod	% (vægt/vægt)
C ₂	= spor
C ₃ H ₈	= 0,3
C ₄	= 18
C ₅	= 22
25 C ₆	= 32
C ₇ og højere	= 28

Eksempel 4

I samme reaktor som i eksempel 2 fyldes 1,5 cm³ titan-aluminium-silicalit fremstillet ifølge eksempel 1 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 161$; $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 46$) (granulometri: 0,42-0,84 mm (20-40 mesh), ASTM).

Katalysatoren opvarmes under nitrogen til reaktionstemperaturen, hvorefter 1-buten tilføres. Analysen udføres på apparatlinien ved gaschromatografi.

Procesbetingelserne og de opnåede resultater er følgende:

	10		
		Temperatur	= 260°C
		Tryk	= 1 abs.atm
		WHSV	= 0,6 timer ⁻¹
		1-Buten/N ₂ -forhold	= 1/2 (volumen/volumen)
5		1-Buten-omdannelse	= 89% (vægt/vægt)
		Udbytte af C ₅ og højere olefinoligomere	= 35% (vægt/vægt)
		Selektivitet mod	% (vægt/vægt)
		C ₂	= spor
10		C ₃ H ₈	= 2
		C ₄	= 59
		C ₅	= 6
		C ₆	= 5
		C ₇ og højere	= 29

15

(Sammenlignende) Eksempel 5

I samme reaktor som i eksempel 2 fyldes 1,5 cm³ af en zeolit bestående af silicium- og aluminoxider med et SiO₂/Al₂O₃-forhold = 164 (granulometri 0,42-0,84 20 mm (20-40 mesh), ASTM),

Katalysatoren opvarmes under nitrogen til reaktionstemperaturen, hvorefter propylen tilføres. Analyserne udføres direkte fra apparatet ved gaschromatografi.

25 Procesbetingelserne og de opnåede resultater er følgende:

11

	Temperatur	= 260°C
	Tryk	= 1 abs.atm
	WHSV	= 0,6 timer ⁻¹
	C ₃ H ₆ /N ₂ -forhold	= 1/2 (volumen/volumen)
5	C ₃ H ₆ -omdannelse	= 66% (vægt/vægt)
	Udbytte af C ₅ og højere olefinoligomere	= 55% (vægt/vægt)
	Selektivitet mod	% (vægt/vægt)
	C ₂	= 2
10	C ₃ H ₈	= 0,9
	C ₄	= 14
	C ₅	= 13
	C ₆	= 16
	C ₇ og højere	= 54
15	Man kan se, at udbyttet af C ₅ og højere carbonhydrider er væsentligt lavere end i eksempel 2.	

(Sammenlignende) Eksempel 6

I samme reaktor som i eksempel 2 fyldes 1,5 cm³ af en ZSM-5-zeolit fremstillet efter eksempel 1 af US-patentskrift nr. 3.702.886.

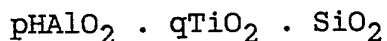
Katalysatoren opvarmes til reaktionstemperaturen, hvorefter propylen tilføres. Procesbetingelserne og de opnåede resultater er følgende:

12

	Temperatur	= 260°C
	Tryk	= 1 abs.atm
	WHSV	= 0,6 timer ⁻¹
	C ₃ H ₆ /N ₂ -forhold	= 1/2 (volumen/volumen)
5	C ₃ H ₆ -omdannelse	= 63% (vægt/vægt)
	Udbytte af C ₅ og højere olefinoligomere	= 48% (vægt/vægt)
	Selektivitet mod	% (vægt/vægt)
	C ₂	= 0,2
10	C ₃ H ₈	= 0,3
	C ₄	= 23
	C ₅	= 23
	C ₆	= 20
	C ₇ og højere	= 33
15	Man kan se, at udbyttet af C ₅ og højere carbonhydrider er væsentligt lavere end i eksempel 2.	

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til oligomerisering af lette
 20 olefiner eller blandinger deraf, k e n d e t e g n e t ved, at nævnte olefiner med mellem 2 og 10 carbonatomer, eventuelt fortyndet med en indifferent gas, omsættes ved hjælp af syntetiske zeolitter, der indeholder silicium-, titan- og aluminiumoxider og i deres calci-
 25 nerede og vandfri tilstand har følgende empiriske formel:



hvor p har en værdi større end 0 og mindre end eller lig med 0,050, q har en værdi større end 0 og mindre
 30 end eller lig med 0,025, og H⁺-ionen af HALO₂ kan være i det mindste delvist substituerbar eller substitueret med kationer, idet reaktionen udføres ved en temperatur i området fra 220 til 300°C og ved en specifik volumetrisk fødehastighed, WHSV, i området fra 0,1 til 10
 35 timer⁻¹.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen udføres ved en temperatur i området fra 230 til 270°C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at reaktionen udføres ved en specifik
volumetrisk fødehastighed, WHSV, i området fra 0,3 til
5 timer⁻¹.

5 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at reaktionen udføres ved et tryk i
området fra 1 til 30 atm absolut tryk.

10 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at olefinerne indeholder fra 2 til 4
carbonatomer.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at de syntetiske zeolitter foreligger
i en form bundet med amorft, oligomert silica med et
oligomert silica/zeolit-molforhold i området fra 5:95
15 til 20:80, i hvilken zeolitkrystallerne er bundet ind-
byrdes sammen i krystalgitteret ved hjælp af Si-O-Si-
bindinger og materialet af zeolitkrystallerne med si-
lica foreligger i form af mikrosfæriske legemer med en
diameter, der ligger i området fra 5 til 1000 µm.

20 7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 6, k e n -
d e t e g n e t ved, at en bærer valgt blandt mere el-
ler mindre indifferente materialer sættes til de synte-
tiske zeolitter.