

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

4 ABR 1978
CONCEDIDA

19 ES 21

NUMERO	462.292
FECHA DE PRESENTACION	12-9-1977

10 A1

PATENTE DE INVENCION

80 PRIORIDADES:	82 FECHA	83 PAIS
81 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	

70 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION DE UNA OLEFINA TERMINAL"

71 SOLICITANTE (S)

UOP INC. (Case 1766)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

Ji-Yong Ryu

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-66.969)

Esta invención se refiere a catalizadores de oligomerización heterogéneos, y a un procedimiento de oligomerización de hidrocarburos olefínicos. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento de oligomerización de hidrocarburos olefínicos, empleando, como sistema de catalizador para el mismo, un catalizador que se ha preparado tratando un óxido de metal activado que posee grupos hidroxilo superficiales con un compuesto de tetrafluoruro de titanio, a temperatura elevada.

Los hidrocarburos olefínicos que tienen de 6 a alrededor de 8 átomos de carbono se emplean de muchos modos por ejemplo los hidrocarburos que contienen 8 átomos de carbono en la cadena se usan en combustibles para motores para aumentar el índice de octano. Pueden usarse hidrocarburos similares como materiales de partida para la preparación de plastificantes.

Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar un catalizador y un procedimiento de oligomerización de hidrocarburos olefínicos.

En un aspecto, se encuentra una realización de esta invención en un sistema de catalizador que comprende tetrafluoruro de titanio soportado sobre un óxido de metal que tiene grupos hidroxilo superficiales, que se prepara activando dicho óxido de metal a una temperatura de menos de 600°C, tratando después dicho óxido de metal activado con tetrafluoruro de titanio a una temperatura elevada, y recuperando el sistema catalizador resultante.

La invención comprende además un procedimiento de oligomerización de una olefina terminal que contiene de 3 a alrededor de 6 átomos de carbono, que comprende oligomerizar

dicha olefina en condiciones de oligomerización, en presencia de un catalizador que se ha preparado tratando un óxido de metal con un compuesto de tetrafluoruro de titanio a una temperatura elevada, y recuperar el oligómero resultante.

5 Una realización específica de esta invención se encuentra en un sistema de catalizador que comprende tetrafluoruro de titanio soportado sobre una alúmina gamma de baja densidad y alta área superficial, que se prepara activando dicha alúmina a una temperatura en el intervalo de desde
10 alrededor de 350° a alrededor de 550°C por tratamiento con hidrógeno o nitrógeno, tratando después dicha alúmina activada con tetrafluoruro de titanio a temperaturas comprendidas entre la ambiente y alrededor de 600°C, y recuperando el sistema catalizador resultante.

15 Otra realización específica de esta invención se encuentra en un procedimiento de oligomerización de una olefina terminal, que comprende oligomerizar propileno a una temperatura en el intervalo de desde alrededor de la ambiente a alrededor de 250°C y una presión en el intervalo de
20 desde alrededor de la atmosférica hasta unas 100 atmósferas, en presencia de un catalizador que se ha preparado impregnando una alúmina gamma de baja densidad y alta área superficial con una disolución de tetrafluoruro de titanio, en un disolvente orgánico, a una temperatura en el intervalo
25 de desde alrededor de 200°C a alrededor de 450°C, y recuperar el oligómero resultante.

30 El catalizador de oligomerización de la invención puede prepararse por dos técnicas diferentes. En uno de los métodos se usa una técnica de sublimación para formar un material compuesto de tetrafluoruro de titanio con el óxido

de metal.

Preferiblemente se usará un óxido de metal del Grupo IIIA. La alúmina es el mejor óxido metálico, y particularmente una alúmina de alta área superficial tal como alúmina gamma, y, si se desea, alúmina eta. La densidad aparente de la alúmina puede estar comprendida entre alrededor de 0,3 y alrededor de 0,7 g/cm³ o más, con un área superficial comprendida entre alrededor de 1 y alrededor de 500 m²/g. La alúmina puede tener cualquier forma, siendo un ejemplo del sustrato una alúmina esferoidal. También puede usarse como soporte un alúmina gamma comercial, pero preferiblemente se somete a una operación de secado previo a alrededor de 400° a alrededor de 600°C en un gas inerte o hidrógeno, durante alrededor de 1 a 8 horas. Ha de evitarse un secado severo del soporte. El secado de la alúmina a más de alrededor de 600°C disminuirá los grupos hidroxilo presentes sobre ella.

En la técnica de sublimación antedicha, se carga tetrafluoruro de titanio sobre la alúmina previamente secada a temperatura ambiente y bajo un flujo de nitrógeno. La temperatura se eleva después hasta un punto superior a la temperatura de sublimación (284°C) del tetrafluoruro de titanio, manteniendo al mismo tiempo un flujo descendente de nitrógeno. La temperatura se eleva de nuevo después, a través de una serie de incrementos, hasta 350 a 400°C, y se mantiene así durante alrededor de 0,5 a alrededor de 4 horas.

El método preferido de preparar el catalizador de la presente invención implica una técnica de impregnación. Se emplea una disolución de tetrafluoruro de titanio en agua o un disolvente orgánico polar apropiado. La cantidad

deseada de tetrafluoruro de titanio se disuelve en el disolvente en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, helio, argón, etc. El soporte, previamente secado, de óxido de metal del Grupo IIIA, se impregna después con la disolución y se apisona en frío durante un período de tiempo deseado, y después se seca suavemente con vapor a alrededor de 100°C, manteniendo al mismo tiempo una atmósfera inerte. El catalizador se somete después a un secado adicional a desde alrededor de 200 a alrededor de 600°C, manteniendo al mismo tiempo un flujo descendente de gas inerte.

Puede usarse una disolución acuosa de ácido titanio-hexafluórico en lugar de la disolución acuosa de tetrafluoruro de titanio. La impregnación empleando el tetrafluoruro de titanio acuoso o el ácido titanio-hexafluórico acuoso puede efectuarse sin secado previo del soporte de óxido de metal. El soporte de óxido de metal se impregna con una disolución, y después se apisona en frío durante alrededor de 0,5 a alrededor de 4 horas, y después el material compuesto del catalizador se seca a una temperatura en el intervalo de desde alrededor de 200 a alrededor de 450°C, durante un tiempo suficiente para descomponer la disolución acuosa y formar el material compuesto del catalizador que comprende tetrafluoruro de titanio sobre el soporte de óxido de metal del Grupo IIIA.

Otro método de preparar los catalizadores de la presente invención es mezclar el tetrafluoruro de titanio en forma de un polvo con el polvo de óxido de metal, y no dulizar la mezcla o calentar la mezcla y usarla en forma de una suspensión.

Otros óxidos de metales del Grupo IIIA que tienen

los grupos hidroxilo superficiales y también un área superficial relativamente alta son el óxido de galio, óxido de indio y óxido de talio.

5 Está dentro del objeto de la invención el que el sistema de catalizador puede formar un material compuesto sobre un soporte sólido. Los materiales preferidos comprenden compuestos inertes de alta área superficial, tales como sílice o mezclas de sílice con otros óxidos inorgánicos tales como sílice-óxido de magnesio, sílice-óxido de zirconio, 10 sílice-óxido de torio, y sílice-óxido de magnesio-óxido de zirconio; carbón vegetal, hulla, tierra de diatomeas y arcillas. Estos compuestos actuarán sólo como soportes del sistema de catalizador, y no intervendrán en la actividad catalítica del material compuesto. El catalizador de tetra- 15 fluoruro de titanio y óxido de metal del Grupo IIIA puede formar un material compuesto sobre el soporte de cualquier modo conocido en la técnica, por ejemplo por impregnación, deposición, apisonado, molturación o mezclado.

20 También está comprendido en el objeto de la invención el que se puedan añadir uno o más activadores al sistema de catalizador, tales como los metales del Grupo VIB o del Grupo VIII del Sistema Periódico.

25 Los catalizadores que se preparan según el método descrito antes, se emplean para oligomerizar hidrocarburos olefínicos que tienen de 3 a alrededor de 6 átomos de carbono a lo largo de la cadena y que contienen un doble enlace terminal, comprendiendo los mayores rendimientos del producto dímeros y trímeros de la olefina monómera. El hidrocarburo olefínico que ha de oligomerizarse se introduce en 30 el aparato de reacción que contiene el catalizador en con-

diciones de reacción previamente determinadas, que pueden incluir temperaturas comprendidas entre la ambiente y alrededor de 250°C o más, presiones comprendidas entre la atmosférica y alrededor de 100 atmósferas o más, y velocidades espaciales horarias de líquido comprendidas entre alrededor de 1 y alrededor de 10. Si se desea, las olefinas que han de oligomerizarse pueden mezclarse con parafinas que actuarán como diluyentes para la reacción. Las olefinas no pueden mezclarse con un diluyente aromático, a no ser que éste esté altamente alcoholado.

EJEMPLO I

Se preparó una disolución de ácido titanio-hexafluórico diluyendo 6,58 gramos (4,05 cc) de una disolución de ácido titanio-hexafluórico al 60% hasta 350 cc con agua desmineralizada. Se añadieron 300 cc de alúmina gamma a la disolución de ácido titanio-hexafluórico, y se apisonaron en frío durante 10 minutos. El compuesto se secó con vapor de agua, y después se secó más a una temperatura de 300°C durante 2,5 horas en una atmósfera de nitrógeno. El catalizador acabado se expuso al aire durante 12 días y después se secó de nuevo a 300°C durante 4 horas en un flujo descendente de nitrógeno.

El catalizador se utilizó como relleno de un reactor tubular de vidrio, usándose 30 cc de catalizador para esta reacción. Una mezcla de propeno y helio se hizo pasar sobre el catalizador a 200°C durante unas 2 horas. El producto de reacción se recuperó y se condensó a alrededor de -78,5°C y después se sometió a análisis cromatográfico. La distribución del producto que se recuperó, en tanto por ciento de productos con esqueleto de 6 átomos de carbono, se da

en la tabla que sigue.

	3,3-dimetil-1-buteno	0,3
	4-metil-1-penteno)	
	3-metil-1-penteno)	2,2
5	4-metil-cis-2-penteno	1,4
	2,3-dimetil-1-buteno	4,4
	Desconocido	trazas
	4-metil-trans-2-penteno	5,3
	Desconocido	0,7
10	1-hexeno)	
	2-metil-1-penteno)	9,2
	2-etil-1-buteno)	
	Trans-3-hexeno)	
	Cis-3-hexeno)	5,0
15	Trans-2-hexeno	4,2
	2-metil-2-penteno)	
	Cis-3-hexeno)	23,7
	3-metil-cis-2-penteno	12,5
	3-metil-trans-2-penteno	20,1
20	Desconocido	0,2
	2,3-dimetil-2-buteno	10,8

EJEMPLO II

En este ejemplo se preparó un catalizador de oligomerización heterogéneo de modo similar al del Ejemplo I.

25 Se impregnó alúmina gamma de alta área superficial con una disolución de ácido titanio-hexafluórico. El secado se efectuó a 450°C durante 16 horas. El catalizador acabado se empleó para oligomerizar un material de alimentación de propano-helio, a una temperatura de 250°C y una velocidad de

30 4,06 gramos de propano por 100 minutos. El producto se recu-

peró a una temperatura de alrededor de $-78,5^{\circ}\text{C}$ y se sometió a análisis cromatográfico. La distribución de productos con esqueleto de 6 átomos de carbono que se recuperaron, dada en tanto por ciento en peso, se expone en la tabla siguiente:

5	3,3-dimetil-1-buteno	0,3
	4-metil-1-penteno)	
	3-metil-1-penteno)	1,7
	4-metil-cis-2-penteno	1,0
10	2,3-dimetil-1-buteno	3,2
	Desconocido	4,1
	4-metil-trans-2-penteno	3,9
	Desconocido	13,4
	1-hexeno)	
15	2-metil-1-penteno)	12,8
	2-etil-1-buteno)	
	Trans-3-hexeno)	
	Cis-3-hexeno)	4,3
	Trans-2-hexeno	4,4
20	2-metil-2-penteno)	
	Cis-2-hexeno)	17,6
	3-metil-cis-2-penteno	8,7
	3-metil-trans-2-penteno	14,2
	Desconocido	0,8
25	2,3-dimetil-2-buteno	9,6

EJEMPLO III

Se preparó un catalizador diferente disolviendo 6,34 gramos de óxido de indio en 500 cc de una disolución de ácido nítrico. 100 cc de gránulos de gel de sílice se añadieron a la disolución, y ésta se neutralizó después

lentamente con una disolución de hidróxido de amonio hasta que se alcanzó un pH de 6. La disolución se secó después con vapor de agua en un secador giratorio, y la base de catalizador se calcinó a 450°C durante 4 horas en aire. El catalizador de oligomerización heterogéneo se preparó impregnando 53 cc de la base con 50 cc de un ácido titanio-hexafluórico, que se había preparado diluyendo 1 cc de una disolución acuosa al 60% de ácido titanio-hexafluórico hasta 50 cc usando agua desmineralizada. Tras la impregnación de la base, el producto se secó calentándolo lentamente a 350°C y manteniendo esta temperatura durante 10 horas mientras se hacia pasar nitrógeno gaseoso sobre el catalizador.

El catalizador se colocó en un reactor tubular de vidrio vertical, y una mezcla de helio y propileno se hizo pasar por el reactor, en flujo descendente, a 200°C. El caudal del material de alimentación era de 10 cc por minuto de helio y 35 cc por minuto de propileno. El producto se recogió a -30°C y se sometió a análisis cromatográfico. La distribución de productos principales con esqueleto de C₆-C₈ era de 7,4% en peso de 2,3-dimetil-butano, 2,45% en peso de 2-metilpentano, 20,3% en peso de 3-metilpentano, 2,5% en peso de hexano normal, 2,5% en peso de 2,4-dimetilpentano, 2,84% en peso de 2-metilhexano, 6,3% en peso de 2,3-dimetilpentano, 3,3% en peso de 3-metilhexano, siendo el resto otros diversos isómeros.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Un procedimiento de oligomerización de una olefina terminal que contiene de 3 a alrededor de 6 átomos de carbono, que comprende oligomerizar dicha olefina, en condiciones de oligomerización, en presencia de un catalizador que se ha preparado tratando un óxido de metal que tiene grupos hidroxilo superficiales con un compuesto de tetrafluoruro de titanio, a una temperatura elevada, y recuperar el oligómero resultante.

2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dichas condiciones de oligomerización comprenden una temperatura en el intervalo de desde la ambiente hasta alrededor de 250°C, y una presión en el intervalo de desde alrededor de la atmosférica hasta alrededor de 100 atmósferas.

3a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dicha olefina terminal es propileno.

4a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dicha olefina terminal es 1-buteno.

5a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dicho óxido de metal que tiene grupos hidroxilo superficiales es un óxido de metal del Grupo IIIA del Sistema Periódico.

6a.- Un procedimiento según la reivindicación 5a, en el que dicho óxido de metal del Grupo IIIA es una alúmi-

1

na gamma de baja densidad y alta área superficial.

7a.- Un procedimiento según la reivindicación 5a, en el que dicho óxido de metal del Grupo IIIA del Sistema Periódico es galio.

5

8a.- Un procedimiento según la reivindicación 5a, en el que dicho óxido de metal del Grupo IIIA del Sistema Periódico es indio.

10

9a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dicho catalizador forma un material compuesto sobre sólido de alta área superficial.

10a.- Un procedimiento según la reivindicación 9a, en el que dicho soporte de alta área superficial es sílice.

11a.- Un procedimiento de oligomerización de una olefina terminal.

15

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

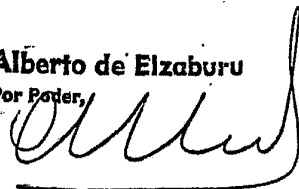
Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. NOV. 1977

20

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,



25

30



18.11.77

MCS/.