



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 650**

51 Int. Cl.:

C07C 2/10 (2006.01)

C10G 50/00 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08291199 .1**

96 Fecha de presentación : **16.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2083002**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54

Título: **Procedimiento de oligomerización de olefinas utilizando un catalizador a base de sílice-alúmina.**

30

Prioridad: **28.01.2008 FR 08 00437**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2011

73

Titular/es: **IFP ENERGIES NOUVELLES**
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil Malmaison Cédex, FR

72

Inventor/es: **Coupard, Vincent;**
Chaumonnot, Alexandra y
Simon, Laurent

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 360 650 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de oligomerización de olefinas utilizando un catalizador a base de sílice-alúmina

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a cualquier procedimiento de oligomerización de olefinas que permita la producción de carburante, por ejemplo la producción de gasolina y/o de queroseno, a partir de cargas olefínicas ligeras que contienen entre 2 y 8 átomos de carbono, y en particular a partir de cargas olefínicas ligeras que contienen una gran proporción de propileno y/o de butenos y/o de pentenos utilizando un catalizador de oligomerización a base de sílice-alúmina con contenido de macroporos reducido.

Técnica anterior

15 Los procedimientos de oligomerización de olefinas ligeras para producir olefinas de mayor peso molecular se utilizan ampliamente en refinado y petroquímica, con el fin de valorizar a las olefinas ligeras a bases para carburantes de tipo gasolina, queroseno o gasóleo, o bien a disolventes. Estas reacciones de oligomerización se realizan en presencia de un catalizador, generalmente un catalizador sólido. Las olefinas se combinan en dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., dependiendo el grado de oligomerización del tipo de catalizador utilizado y de las condiciones operatorias de temperatura, de presión y de caudal de carga. La ventaja del procedimiento de oligomerización, con respecto a otros procedimientos bien conocidos en el campo del refinado y de la petroquímica que conducen a la misma gama de productos, se basa en el hecho de que los productos obtenidos no contienen azufre y contienen muy pocos compuestos aromáticos. Los catalizadores de oligomerización sólidos mencionados a menudo en la bibliografía son catalizadores de tipo ácido fosfórico sólido (documentos US 2.913.506 y US 3.661.801), sílice-alúmina (documentos US 4.197.185, US 4.544.791 y EP 0.463.673), zeolita (documentos US 4.642.404 y US 5.284.989) o bien, en menor medida, de tipo heteropolianión (documento IN 170903).

Los catalizadores de tipo ácido fosfórico sólido presentan una buena actividad en oligomerización pero son difíciles de manipular, en particular en el momento de la descarga de la unidad asociada al procedimiento, ya que tienen tendencia a aumentar de masa en presencia de olefinas. Además, no son regenerables. Los catalizadores de tipo heteropolianión conducen a un grado de polimerización limitado, ya que soportan mal temperaturas elevadas. Las zeolitas conducen a oligómeros con un grado de ramificación más limitado que los catalizadores anteriores debido a su selectividad de forma en los microporos. Esto es favorable para la producción de gasóleo que debe presentar un índice de cetano correcto, pero poco favorable, por ejemplo, para la producción de gasolina que debe presentar un buen índice de octano. Finalmente, los catalizadores de tipo sílice-alúmina mencionados en la bibliografía presentan características de porosidad bastante variables que generan reactividades diferentes. Por ejemplo, la patente EP 0.463.673 enseña, para la oligomerización de propileno, la utilización de una sílice-alúmina amorfa que presenta una proporción molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprendida entre 30 y 500, una superficie específica entre 500 y 1000 m^2/g , un volumen poroso total entre 0,3 y 0,6 ml/g , un diámetro de poro medio igual a, como máximo, aproximadamente 1 nm, y ningún poro que presente un diámetro superior a 3 nm. La patente US 4.544.791 enseña, para la oligomerización de olefinas de C4, la utilización de una sílice-alúmina amorfa con un contenido en masa de sílice entre el 60 y el 95%, una superficie específica entre 50 y 500 m^2/g , un volumen poroso total entre 0,4 y 0,9 ml/g , no presentando dicha sílice-alúmina fase de alúmina en difracción de rayos X.

45 La solicitud de patente US 2006/0063955 divulga un catalizador cuyo soporte es de tipo sílice-alúmina no zeolítica para la oligomerización de olefinas ligeras que contienen entre el 5 y el 95% en peso de sílice y que tiene una superficie específica comprendida entre 100 y 550 m^2/g y un volumen poroso medido mediante porosimetría de mercurio y mediante porosimetría de nitrógeno comprendido entre 0,1 y 0,6 ml/g .

50 **Resumen de la invención**

La solicitud de patente FR-A-2.873.116 describe un procedimiento de oligomerización de olefinas ligeras que tienen de 2 a 8 átomos de carbono para la producción de carburante en presencia de un catalizador, que comprende un soporte no zeolítico a base de sílice-alúmina que contiene una cantidad superior al 5% en peso e inferior o igual al 95% en peso de sílice. Dicho catalizador se prepara procediendo en primer lugar a la mezcla de un compuesto de alúmina parcialmente soluble en medio ácido con un compuesto de sílice totalmente soluble o con una combinación totalmente soluble de alúmina y de sílice hidratadas y a continuación a un tratamiento hidrotermal, por ejemplo un tratamiento con vapor, o un tratamiento térmico.

60 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que consiste en la puesta en contacto de dicha carga con un catalizador que comprende una sílice-alúmina, estando el contenido en masa de sílice de dicho catalizador comprendido entre el 5 y el 95% en peso, preparándose dicho catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende al menos:

65 a) la mezcla de al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silíceo totalmente soluble en la mezcla de reacción o una combinación formada por al menos

un compuesto silíceo y por al menos un compuesto aluminico, siendo dichos compuestos silíceo y aluminico totalmente solubles en la mezcla de reacción, para formar un sólido precursor de dicho catalizador

- 5 b) el tratamiento hidrotermal del sólido procedente de dicha etapa a) mediante calcinación en aire húmedo durante un periodo comprendido entre 4 y 7 horas.

Interés de la invención

10 La puesta en contacto de al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silíceo totalmente soluble en la mezcla de reacción o una combinación formada por al menos un compuesto silíceo y por al menos un compuesto aluminico los cuales son completamente solubles en la mezcla de reacción, constituye una primera etapa que pretende desarrollar interacciones específicas entre las especies silíceas y aluminicas. El tratamiento hidrotermal realizado en presencia de agua en fase líquida o en fase de vapor, durante un periodo de al menos 3 horas, consecutivo a la mezcla prevista en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador constituye una segunda etapa que permite controlar el grado de intimidad entre las especies aluminicas y silíceas y, por lo tanto, asegurar una homogeneidad del catalizador a base de sílice-alúmina elaborado de acuerdo con el procedimiento de preparación. Esto se traduce en propiedades de acidez y propiedades de textura particulares que conducen a mejores rendimientos catalíticos particularmente en términos de selectividad durante su utilización como catalizador en un procedimiento de oligomerización de olefinas.

Descripción de la invención

En lo sucesivo en el texto se entiende por oligomerización cualquier reacción de adición de una olefina a otra olefina.

25 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que consiste en la puesta en contacto de dicha carga con un catalizador que comprende una sílice-alúmina, estando el contenido en masa de sílice de dicho catalizador comprendido entre el 5 y el 95% en peso, preparándose dicho catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende al menos:

- 30 a) la mezcla de al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silíceo totalmente soluble en la mezcla de reacción o una combinación formada por al menos un compuesto silíceo y por al menos un compuesto aluminico, siendo dichos compuestos silíceo y aluminico totalmente solubles en la mezcla de reacción, para formar un sólido precursor de dicho catalizador
- 35 b) el tratamiento hidrotermal del sólido procedente de dicha etapa a) mediante calcinación en aire húmedo durante un periodo comprendido entre 4 y 7 horas.

El catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de acuerdo con la presente invención es un catalizador no zeolítico a base de una sílice-alúmina, es decir que comprende sílice y alúmina. Las características de la sílice-alúmina presente en el catalizador de oligomerización son las siguientes:

- 40 - el contenido en masa de sílice (SiO_2) está comprendido entre el 5% y el 95% en peso, preferiblemente comprendido entre el 10 y el 80% en peso, más preferiblemente comprendido entre el 20% y el 80% en peso y aún más preferiblemente comprendido entre el 25% y el 75% en peso.
- 45 - el contenido de impurezas catiónicas es generalmente inferior al 0,1% en peso, preferiblemente inferior al 0,05% en peso y aún más preferiblemente inferior al 0,025% en peso. Se entiende por contenido de impurezas catiónicas el contenido total de alcalinos, en particular de sodio.
- 50 - el contenido de impurezas aniónicas es generalmente inferior al 1% en peso, preferiblemente inferior al 0,5% en peso y aún más preferiblemente inferior al 0,1% en peso. Las impurezas aniónicas presentes en dicho catalizador de oligomerización son particularmente halogenuros, en particular cloruros, así como sulfatos y nitratos.
- 55 - el diámetro medio poroso, indicado como D_{medio} , del catalizador, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, está comprendido entre 20 y 140 Å, preferiblemente entre 40 y 120 Å y aún más preferiblemente entre 50 y 100 Å,
- 60 - la proporción entre el volumen V_2 , medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio y ocupado por los poros de diámetro comprendido entre el $D_{\text{medio}} - 30$ Å y el $D_{\text{medio}} + 30$ Å, respecto al volumen poroso total, también medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, es superior a 0,6, preferiblemente superior a 0,7 y aún más preferiblemente superior a 0,8,
- 65 - el volumen V_3 ocupado por los poros de diámetro superior a $D_{\text{medio}} + 30$ Å, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, es inferior a 0,1 ml/g, preferiblemente inferior a 0,06 ml/g y aún más preferiblemente inferior a 0,04 ml/g,
- el volumen poroso total, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, está comprendido entre 0,6 ml/g y 0,9 ml/g, preferiblemente comprendido entre 0,65 y 0,9 ml/g y aún más preferiblemente entre 0,7 y 0,9 ml/g,

- el volumen poroso total, medido mediante isoterma de adsorción de nitrógeno, está comprendido entre 0,6 ml/g y 0,9 ml/g, preferiblemente comprendido entre 0,65 y 0,9 ml/g y aún más preferiblemente entre 0,7 y 0,9 ml/g,
- la superficie específica BET está comprendida entre 100 y 550 m²/g, preferiblemente comprendida entre 150 y 500 m²/g, más preferiblemente comprendida entre 150 y 350 m²/g y aún más preferiblemente comprendida entre 150 y 250 m²/g,
- la superficie de adsorción, la cual se define a partir de la rama de la curva histéresis en la adsorción del nitrógeno de la isoterma para poros de diámetro comprendido entre 3 y 200 nm, es tal que la proporción entre la superficie de adsorción y la superficie BET sea superior a 0,5, preferiblemente superior a 0,65 y más preferiblemente superior a 0,8.
- el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 160 Å es inferior a 0,06 ml/g, preferiblemente inferior a 0,05 ml/g y aún más preferiblemente inferior a 0,01 ml/g,
- el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 200 Å es inferior a 0,06 ml/g, preferiblemente inferior a 0,05 ml/g y aún más preferiblemente inferior a 0,01 ml/g,
- el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 500 Å es inferior a 0,06 ml/g, preferiblemente inferior a 0,05 ml/g, más preferiblemente inferior a 0,02 ml/g y aún más preferiblemente inferior a 0,01 ml/g,
- el diagrama de difracción de rayos X del catalizador de oligomerización contiene al menos las rayas principales características de al menos una de las alúminas de transición comprendidas en el grupo compuesto por alúminas alfa, ro, fi, kappa, eta, gamma, teta y delta y preferiblemente al menos las rayas principales características de al menos una de las alúminas de transición comprendida en el grupo compuesto por la alúmina gamma, eta, teta y delta, y más preferiblemente al menos las rayas principales características de la alúmina gamma o eta, y aún más preferiblemente el diagrama contiene los picos a un d comprendido entre 1,39 y 1,40 Å y a un d comprendido entre 1,97 Å y 2,00 Å.

La densidad de empaquetamiento compacto del catalizador de oligomerización es superior a 0,40 g/cm³, preferiblemente superior a 0,45 g/cm³, muy preferiblemente superior a 0,50 g/cm³.

La sílice-alúmina presente en el catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención es preferiblemente una sílice-alúmina homogénea a escala del micrómetro y en la que el contenido de impurezas catiónicas, particularmente de catión Na⁺, es inferior al 0,1% en peso, preferiblemente inferior al 0,05% en peso y aún más preferiblemente inferior al 0,025% en peso y el contenido de impurezas aniónicas, por ejemplo de SO₄²⁻ o de Cl⁻, es inferior al 1% en peso, preferiblemente inferior al 0,5% en peso y aún más preferiblemente inferior al 0,1% en peso.

De este modo, cualquier procedimiento de síntesis de sílice-alúmina conocido por el especialista en la técnica que conduce a una sílice-alúmina que posee las propiedades de acidez y las propiedades de textura definidas anteriormente, caracterizada en particular por una homogeneidad de las especies silícicas y aluminicas a escala del micrómetro, incluso a escala del nanómetro, y para la cual las impurezas catiónicas (por ejemplo Na⁺) pueden reducirse a menos del 0,1% en peso, preferiblemente a un contenido inferior al 0,05% en peso y aún más preferiblemente inferior al 0,025% en peso y para la cual las impurezas aniónicas, por ejemplo los aniones SO₄²⁻ y Cl⁻, pueden reducirse a menos del 1% en peso, preferiblemente a un contenido inferior al 0,5% en peso y aún más preferiblemente a un contenido inferior al 0,1% en peso, es adecuado para preparar el catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención.

En una realización del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención, dicho catalizador contiene al menos dos zonas sílico-alumínicas, teniendo dichas zonas proporciones molares de Si/Al inferiores o superiores a la proporción molar de Si/Al global determinada por fluorescencia de rayos X. De este modo, un catalizador que tiene una proporción molar de Si/Al global igual a 0,5 comprende, por ejemplo, dos zonas sílico-alumínicas, teniendo una de las zonas una proporción molar de Si/Al, determinada mediante MET, inferior a 0,5 y teniendo la otra zona una proporción molar de Si/Al, determinada por MET, comprendida entre 0,5 y 2,5.

En otra realización del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención, el catalizador contiene una única zona sílico-alumínica, teniendo dicha zona una proporción molar de Si/Al igual a la proporción molar de Si/Al global determinada por fluorescencia de rayos X e inferior a 6.

De acuerdo con la invención y de acuerdo con una realización preferida del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención, dicho catalizador está constituido íntegramente por dicha sílice-alúmina; el catalizador está desprovisto de cualquier otro elemento.

Los espectros RMN MAS del sólido de ²⁷Al del catalizador de oligomerización a base de sílice-alúmina utilizado en el procedimiento de la invención muestran dos macizos de picos distintos. Un primer tipo de aluminio cuyo máximo resuena hacia 10 ppm se extiende entre -100 y 20 ppm. La posición del máximo sugiere que estas especies son

esencialmente de tipo Al_{VI} (octaédrico). Un segundo tipo de aluminio minoritario cuyo máximo resuena hacia 60 ppm se extiende entre 20 y 110 ppm. Este macizo puede descomponerse en al menos dos especies. La especie predominante de este macizo correspondería a los átomos de Al_{IV} (tetraédrico). Para el catalizador de oligomerización a base de sílice-alúmina utilizado en el procedimiento de la presente invención, la proporción de los Al_{VI} octaédricos es ventajosamente superior al 50% molar, preferiblemente superior al 60% molar y aún más preferiblemente superior al 70% molar.

La acidez del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención se mide ventajosamente mediante seguimiento IR de la termodesorción de la piridina. Generalmente, la proporción de B/L, tal como se describe a continuación en la presente descripción, del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención, está comprendida entre 0,05 y 6 y preferiblemente entre 0,5 y 2.

El catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención puede contener eventualmente al menos un elemento metálico seleccionado entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB y VIII. Entre los metales del grupo IVB, titanio, circonio y/o hafnio pueden estar presentes en el catalizador. Entre los metales del grupo VB, vanadio, niobio y/o tántalo pueden estar presentes en el catalizador. Entre los metales del grupo VIB, cromo, molibdeno y/o tungsteno pueden estar presentes en el catalizador. Entre los metales del grupo VIII, se prefieren los metales que pertenecen a la primera línea de los metales del grupo VIII, es decir hierro, cobalto y níquel. El contenido de estos metales puede llegar hasta el 10% en peso del catalizador final. El catalizador también puede contener eventualmente silicio como elemento dopante depositado sobre la sílice-alúmina.

El solicitante ha descubierto que el catalizador a base de sílice-alúmina obtenido a partir de una mezcla de al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silícico totalmente soluble en la mezcla de reacción o una combinación formada por al menos un compuesto silícico y por al menos un compuesto aluminico, siendo dichos compuestos silícico y aluminico totalmente solubles en la mezcla de reacción, seguida de una homogeneización a escala micrométrica, incluso a escala nanométrica de dicha mezcla mediante un tratamiento hidrotermal de una duración de al menos 3 horas, permite obtener un catalizador particularmente selectivo para la realización del procedimiento de oligomerización de acuerdo con la invención. En efecto, la puesta en contacto de al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silícico totalmente soluble en la mezcla de reacción o una combinación formada por al menos un compuesto silícico y por al menos un compuesto aluminico los cuales son completamente solubles en la mezcla de reacción, corresponde a la puesta en contacto en dicha mezcla prevista en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de especies aluminicas y silícicas de tamaño y de reactividad química específicas que conducen, debido a esto, a interacciones controladas entre estas especies en el origen, parcialmente, de la homogeneidad de la sílice-alúmina presente en el catalizador utilizado para la realización del procedimiento de oligomerización de acuerdo con la invención. En función de la naturaleza química de los compuestos aluminicos y silícicos utilizados para la preparación del catalizador, el control del grado de interactividad entre las especies silícicas y aluminicas puede realizarse en todas las etapas del procedimiento de preparación que precede a la etapa de tratamiento hidrotermal. Por ejemplo y de forma no exhaustiva, la mezcla de un compuesto aluminico parcialmente soluble de tipo hidrato de aluminio $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (boehmita) con un compuesto silícico totalmente soluble de tipo ácido ortosilícico descationizado puede realizarse en medio acuoso bajo la influencia de diversos parámetros operatorios de síntesis controlados (pH, temperatura, etc.) o bien la mezcla de un compuesto aluminico parcialmente soluble de tipo hidrato de aluminio $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (boehmita) con un compuesto silícico totalmente soluble de tipo solución coloidal de sílice comercial (Ludox®) puede realizarse durante la etapa de conformación de forma consecutiva al trabajo mecánico generado durante este procedimiento de conformación. Para terminar, el tratamiento hidrotermal realizado en presencia de agua - en fase de vapor o en fase líquida - consecutivo a la mezcla prevista en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización permite finalmente asegurar el grado de homogeneidad a escala micrométrica o incluso nanométrica entre las especies aluminicas y silícicas necesario para el desarrollo de las propiedades de acidez y de las propiedades texturales del catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de olefinas de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una primera realización de la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención, se mezcla al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silícico totalmente soluble en la mezcla de reacción. Las fuentes del compuesto silícico totalmente soluble puestas en contacto con al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido se seleccionan ventajosamente entre el grupo formado por ácido silícico, soluciones coloidales de ácido silícico, silicatos alcalinos hidrosolubles y las sales catiónicas de silicio, por ejemplo metasilicato de sodio hidratado, Ludox® en forma amoniacal o en forma alcalina y los silicatos de amonio cuarternario. Las soluciones coloidales de ácido silícico pueden prepararse de acuerdo con uno de los métodos conocidos por el especialista en la técnica. Preferiblemente, se utiliza como fuente de compuesto silícico totalmente soluble una solución de ácido ortosilícico descationizado, la cual se prepara a partir de un silicato alcalino hidrosoluble mediante intercambio iónico en una resina. De acuerdo con una segunda realización de la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención, se mezcla al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido con una combinación formada por al menos un compuesto silícico y por al menos un compuesto aluminico, siendo dichos compuestos silícico y aluminico totalmente solubles en la mezcla de reacción. Entre las fuentes de dicha combinación, se utilizan ventajosamente las

5 sílice-alúminas hidratadas totalmente solubles. Éstas se preparan preferiblemente mediante coprecipitación verdadera en condiciones operatorias estacionarias controladas (pH, concentración, temperatura, tiempo medio de permanencia) o mediante reacción de una solución básica que contiene silicio, por ejemplo en forma de silicato de sodio, opcionalmente de aluminio, por ejemplo en forma de aluminato de sodio, con una solución ácida que contiene al menos una sal de aluminio, por ejemplo sulfato de aluminio. Al menos un carbonato o incluso CO₂ puede añadirse eventualmente al medio de reacción, sea cual sea el modo de preparación.

10 Por coprecipitación verdadera, se entiende un procedimiento mediante el cual al menos un compuesto alumínico y al menos un compuesto silícico totalmente solubles en medio básico o ácido como se describen a continuación, se ponen en contacto, simultánea o secuencialmente, en presencia de al menos un compuesto que precipita y/o coprecipita para obtener una fase mixta constituida esencialmente por sílice-alúmina hidratada, la cual se homogeneiza eventualmente mediante agitación intensa, cizallamiento, trituración coloidal o también mediante combinación de estas operaciones unitarias. Por ejemplo, estas sílice-alúminas hidratadas pueden haberse preparado de acuerdo con las enseñanzas de las Patentes de Estados Unidos US 2.908.635, US 3.423.332, US 3.433.747, US 3.451.947, US 3.629.152 y US 3.650.988.

20 De acuerdo con la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de oligomerización de la invención, al menos un compuesto silícico totalmente soluble en la mezcla de reacción o una combinación formada por al menos un compuesto silícico y por al menos un compuesto alumínico, siendo dichos compuestos silícico y alumínico totalmente solubles en la mezcla de reacción, se mezcla con al menos un compuesto alumínico parcialmente soluble en medio ácido. La propiedad de disolución total en la mezcla de reacción de dicho compuesto silícico o de dichos compuestos silícico y alumínico que forman dicha combinación se evaluó de manera aproximada de acuerdo con el siguiente método. Una cantidad fijada (15 g) del compuesto silícico o de dicha combinación, preferiblemente hidratada, se introduce en un medio acuoso de pH preestablecido. Preferiblemente, la concentración de sólido, es decir de compuesto silícico o de compuestos silícico y alumínico, añadida por litro de suspensión es de 0,2 moles por litro. El pH de la solución es de al menos 12 y puede obtenerse mediante utilización de una fuente alcalina. Preferiblemente, es interesante utilizar NaOH. La mezcla se agita a continuación mecánicamente con un agitador de turbina de tipo defloculante durante 30 minutos a 800 rpm. Una vez terminada la agitación, la mezcla se centrifuga 10 minutos a 3000 rpm. La torta se separa del líquido sobrenadante: la solución se filtra en un filtro de porosidad 4 de diámetro 19 cm. El secado y la calcinación a 1000°C de las 2 fracciones, es decir la de la torta y la del líquido sobrenadante, se realizan a continuación. La proporción R obtenida dividiendo la masa del sólido equivalente a la torta por la masa de sólido presente en el líquido sobrenadante se define a continuación. Por totalmente soluble, se entiende una proporción R al menos superior a 0,9.

35 Para la realización de la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención, se utiliza un compuesto alumínico parcialmente soluble en medio ácido ventajosamente seleccionado entre el grupo de los compuestos alumínicos de fórmula general Al₂O₃, nH₂O (n < 5) y que tienen una superficie específica comprendida entre 150 y 600 m²/g. Es posible, en particular, utilizar compuestos hidratados de alúmina tales como: hidrargilita, gibsita, bayerita, boehmita, pseudo-boehmita y geles de alúmina amorfa o esencialmente amorfa. Puede preverse también emplear las formas deshidratadas de estos compuestos que están constituidos por alúminas de transición y que comprenden al menos una de las fases tomadas entre el siguiente grupo: alfa, ro, fi, eta, gamma, kappa, teta, y delta, que se diferencian unas de otras esencialmente por la organización de su estructura cristalina.

45 Por "parcialmente soluble en medio ácido", se entiende que la puesta en contacto de dicho compuesto alumínico con una solución ácida, por ejemplo de ácido nítrico o de ácido sulfúrico, provoca su disolución parcial antes de cualquier adición de al menos un compuesto silícico totalmente soluble en la mezcla de reacción o de una combinación formada por al menos un compuesto silícico y por al menos un compuesto alumínico, siendo dichos compuestos silícico y alumínico totalmente solubles en la mezcla de reacción.

50 Esta propiedad de disolución parcial es una propiedad buscada para la preparación del catalizador empleado en el procedimiento de la invención. Ésta se aplica a los polvos de alúmina hidratados, a los polvos atomizados de alúmina hidratados, a las dispersiones o suspensiones de alúmina hidratadas o a una cualquiera de su combinación, antes de cualquier adición de un compuesto que contiene en todo o en parte silicio.

55 Dicha propiedad de disolución parcial de dicho compuesto alumínico se evaluó de manera aproximada de acuerdo con el siguiente método. Una cantidad precisa del compuesto alumínico en polvo o en suspensión se introduce en un medio acuoso de pH preestablecido. La mezcla se agita a continuación mecánicamente. Una vez terminada la agitación, la mezcla se deja sin agitación durante 24 horas. Preferiblemente, la concentración de Al₂O₃ sólido añadido por litro de suspensión es de 0,5 moles por litro. El pH de la solución de la suspensión es de 2 y se obtiene mediante utilización de HNO₃, o mediante utilización de HCl, o mediante utilización de HClO₄. Preferiblemente, es interesante utilizar HNO₃. La distribución del aluminio es tal que una primera parte del aluminio está presente en una fracción sedimentada y que una segunda parte del aluminio está presente en una fracción disuelta. La distribución del aluminio en cada una de estas dos fracciones se siguió mediante dosificación del aluminio mediante absorción UV. La fracción disuelta también llamada sobrenadante se ultrafiltró (membrana de poliéter-sulfonas, Millipore NMWL 30000) y se digirió en ácido concentrado. La cantidad de aluminio en dicha fracción disuelta (sobrenadante)

5 corresponde al compuesto aluminico no sedimentado y al aluminio disuelto y la fracción ultrafiltrada corresponde al aluminio disuelto únicamente. La cantidad de partículas sedimentadas se deduce de la concentración teórica de aluminio en la suspensión (considerando que todo el sólido introducido está en suspensión) y de las cantidades de aluminio no sedimentadas en suspensión y de aluminio disuelto en solución. La presencia de partículas sedimentadas caracteriza la propiedad de disolución parcial.

10 Los precursores aluminicos utilizados por su propiedad de disolución parcial en la preparación del catalizador empleado en el procedimiento de la presente invención se distinguen, por lo tanto, de los utilizados en el caso de las coprecipitaciones verdaderas, que son completamente solubles en medio ácido, como las sales catiónicas de alumina entre las cuales el nitrato de aluminio por ejemplo, o en medio básico. Los métodos que utilizan dichos precursores aluminicos utilizados por su propiedad de disolución parcial se distinguen de las coprecipitaciones verdaderas, ya que uno de los elementos, en este caso el compuesto aluminico, es parcialmente soluble.

15 El hidrato de aluminio $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ utilizado más preferiblemente es la boehmita, la pseudo-boehmita y los geles de alumina amorfa o esencialmente amorfa. También puede utilizarse una mezcla de estos productos en cualquier combinación que sea. La boehmita se describe generalmente como un monohidrato de aluminio de fórmula $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ que engloba en realidad un amplio espectro de materiales de grados de hidratación y de organización variables con fronteras más o menos bien definidas: la boehmita gelatinosa más hidratada, con n pudiendo ser superior a 2, la pseudo-boehmita o la boehmita micro-cristalina con n comprendido entre 1 y 2, y a continuación la boehmita cristalina y finalmente la boehmita bien cristalizada en gruesos cristales con n próximo a 1. La morfología del monohidrato de aluminio puede variar en amplios límites entre las de las dos formas extremas, acicular y prismática. Puede utilizarse todo un conjunto de formas variables entre estas dos formas: cadena, barco, placas entrelazadas. La preparación y/o la conformación de sólido a base de alumina de transición obtenida de monohidrato de aluminio se describe en particular en las patentes US 3.520.654, US 3.630.670, US 3.864.461, US 4.154.812, US 4.313.923, DE 3.243.193 y US 4.371.513.

20 Pueden utilizarse hidratos de aluminio relativamente puros en forma de polvo amorfo o de polvo cristalizado o de polvo cristalizado que contiene una parte amorfa. El hidrato de aluminio también puede introducirse en forma de suspensiones o dispersiones acuosas. Las suspensiones o dispersiones acuosas de hidrato de aluminio empleadas para la preparación del catalizador utilizado en el procedimiento de la invención pueden ser gelificables o coagulables. Las dispersiones o suspensiones acuosas también pueden obtenerse cómo es bien conocido por el especialista en la técnica mediante peptización en agua o en una solución acuosa ácida de hidratos de aluminio.

25 La dispersión de hidrato de aluminio puede realizarse mediante cualquier procedimiento conocido por el especialista en la técnica: en un reactor en "batch" (por lotes), un mezclador de forma continua, un amasador, un triturador coloidal. Dicha mezcla también puede realizarse en un reactor de flujo pistón y, particularmente en un mezclador estático. Pueden mencionarse como ejemplo los reactores Lightning.

30 Además, también es posible utilizar como fuente de compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido una alumina que haya sido sometida previamente a un tratamiento susceptible de mejorar su grado de dispersión. Como ejemplo, la dispersión de la fuente aluminica podrá mejorarse mediante un tratamiento de homogeneización mecánica preliminar.

35 Las dispersiones o suspensiones acuosas de alumina que pueden emplearse son particularmente las suspensiones o dispersiones acuosas de boehmitas finas o ultra-finas que están compuestas por partículas que tienen dimensiones en el ámbito coloidal. Las boehmitas finas o ultra-finas empleadas en el marco de la presente invención pueden, particularmente, haberse obtenido de acuerdo con las patentes FR 1.261.182 y FR 1.381.282 o de acuerdo con la solicitud de patente europea EP 151.96. También es posible emplear las suspensiones o dispersiones acuosas obtenidas a partir de pseudo-boehmita, de geles de alumina amorfa, de geles de hidróxido de aluminio o de hidrargilita ultra-fina.

40 El monohidrato de aluminio puede adquirirse entre diversas fuentes comerciales de alumina tales como particularmente PURAL®, CATAPAL®, DISPERAL®, DISPAL® comercializada por la compañía SASOL o también HIQ® comercializada por ALCOA, o bien obtenerse de acuerdo con los métodos de síntesis conocidos por el especialista en la técnica: mediante deshidratación parcial de trihidrato de aluminio mediante métodos convencionales o mediante precipitación. Cuando las alúminas se presentan en forma de un gel, éstas son peptizadas por el agua o por una solución acuosa ácida. Para la técnica mediante precipitación, la fuente ácida puede ser, por ejemplo, al menos uno de los siguientes compuestos: cloruro de aluminio, sulfato de aluminio y nitrato de aluminio. La fuente básica de aluminio puede seleccionarse entre las sales básicas de aluminio tales como aluminato de sodio y aluminato de potasio. Como agentes precipitantes, pueden utilizarse hidróxido de sodio, carbonato de sodio, potasa y amoniaco. Los agentes precipitantes se seleccionan de tal manera que la fuente aluminica de acuerdo con la presente invención y estos agentes precipiten juntos. De acuerdo con la naturaleza ácida o básica del compuesto de partida a base de aluminio, el hidrato de aluminio precipita con ayuda de una base o de un ácido seleccionado, por ejemplo, entre ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, sosa o un compuesto básico o ácido de aluminio tal como se han mencionado anteriormente. Los dos reactivos pueden ser sulfato de aluminio y aluminato de sosa. Para un ejemplo de preparación de alfa-monohidrato de aluminio que utiliza sulfato de aluminio y

aluminato de sosa, es posible particularmente remitirse a la patente US 4.154.812. La pseudo-boehmita puede haberse preparado particularmente de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente US 3.630.670 mediante reacción de una solución de aluminato alcalino con una solución de un ácido mineral. También puede haberse preparado como se describe en la patente FR 1.357.830. Los geles de alúmina amorfa pueden haberse preparado particularmente de acuerdo con los procedimientos descritos en el artículo "Alcoa Paper", 1972, 19, 9 y particularmente mediante reacción de un aluminato o de una sal de aluminio o mediante hidrólisis de alcoholatos de aluminio o mediante hidrólisis de sales básicas de aluminio. Los geles de hidróxido de aluminio pueden ser particularmente aquellos que se han preparado de acuerdo con los procedimientos descritos en las patentes de Estados Unidos US 3.268.295 y US 3.245.919 o en la solicitud de patente WO 00/01617, mediante mezcla de una fuente de ácido de aluminio y de una base o de una fuente básica de aluminio y de un ácido para precipitar un monohidrato de alúmina, realizándose dicha mezcla sin retromezclado. La hidrargilita ultra-fina puede haberse preparado particularmente de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente US 1.371.808, mediante evolución a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 60°C de geles de alúmina en forma de torta.

También es posible utilizar como fuentes de compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido las suspensiones o dispersiones acuosas de boehmita o de pseudo-boehmita ultra-puras preparadas de acuerdo con un procedimiento en el que se realiza la reacción de un aluminato alcalino con anhídrido carbónico para formar un precipitado de hidroxicarbonato de aluminio amorfo. El precipitado se obtiene mediante filtración y a continuación se lava. Dicho procedimiento se describe particularmente en la patente US 3.268.295. A continuación, 1) en una primera etapa, el precipitado lavado de hidroxicarbonato de aluminio amorfo se mezcla con una solución ácida, una base o una sal o sus mezclas (esta mezcla se realiza vertiendo la solución sobre el hidroxicarbonato, siendo el pH del medio constituido de este modo inferior a 11), 2) en una segunda etapa, el medio de reacción constituido de este modo se calienta a una temperatura inferior a 90°C durante un periodo de al menos 5 minutos y 3) en una tercera etapa, el medio resultante de la segunda etapa se calienta a una temperatura comprendida entre 90°C y 250°C. Las dispersiones o suspensiones de boehmita y pseudo-boehmita obtenidas de acuerdo con este procedimiento presentan un contenido de alcalinos inferior al 0,005% expresado en forma de proporción en peso de óxido del metal alcalino/ Al_2O_3 .

Para un catalizador a base de sílice-alúmina muy puro, se utilizan preferiblemente suspensiones o dispersiones de boehmitas o de pseudo-boehmitas ultra-puras que se han obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, o geles de hidróxido de aluminio que se han preparado a partir de la hidrólisis de los alcoholatos de aluminio de acuerdo con un procedimiento del tipo descrito en la patente US 2.892.858.

Se describe someramente el procedimiento de fabricación que conduce a dichos geles de hidróxido de aluminio de tipo boehmita obtenida como sub-producto en la fabricación del alcohol mediante hidrólisis de un alcoholato o alcóxido de aluminio (síntesis de Ziegler). Las reacciones de síntesis de alcoholes de Ziegler se describen particularmente en la patente US 2.892.858. De acuerdo con este procedimiento, el trietilaluminio a partir de aluminio, de hidrógeno y de etileno se prepara en primer lugar, realizándose la reacción en dos etapas con reciclaje parcial del trietilaluminio. Se añade etileno en la etapa de polimerización y se oxida a continuación el producto obtenido en alcoholato de aluminio, obteniéndose los alcoholes mediante hidrólisis. Los geles de hidróxido de aluminio también pueden ser aquellos que han sido preparados de acuerdo con los procedimientos descritos en las patentes de Estados Unidos US 4.676.928 y US 6.030.599. La alúmina hidratada obtenida como sub-producto de la reacción de Ziegler se describe particularmente en un boletín de la compañía CONOCO del 19 de enero de 1971.

Las dimensiones de las partículas de alúmina en forma de polvo que constituyen la fuente de alúmina pueden variar entre amplios límites. Generalmente están comprendidas entre 1 y 100 micrómetros.

Métodos de preparación del catalizador de oligomerización

El catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de acuerdo con la invención se prepara de acuerdo con un procedimiento de síntesis que comprende al menos las dos etapas siguientes:

- a) la mezcla de al menos un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silícico totalmente soluble en la mezcla de reacción o una combinación formada por al menos un compuesto silícico y por al menos un compuesto aluminico, siendo dichos compuestos silícico y aluminico presentes en dicha combinación totalmente solubles en la mezcla de reacción, para formar un sólido precursor de dicho catalizador
- b) el tratamiento hidrotermal, durante un periodo de al menos 3 horas, del sólido procedente de dicha etapa a).

La mezcla mencionada en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de acuerdo con la invención, puede realizarse por mediante uno de los métodos descritos a continuación.

Un ejemplo de método de preparación de dicha mezcla prevista en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de la invención consiste en preparar, a partir de un silicato alcalino hidrosoluble, una solución de ácido ortosilícico (H_2SiO_4 , H_2O) descationizada mediante intercambio iónico y a continuación en añadirla a una mezcla constituida por una sal catiónica de aluminio en solución (por

ejemplo nitrato) por amoniaco en condiciones operatorias controladas o en añadirlo en un primer momento a la sal catiónica de aluminio en solución y en coprecipitar a continuación la solución obtenida de este modo con amoniaco en condiciones operatorias controladas, conduciendo las dos opciones posibles a un producto homogéneo, es decir un hidrogel de sílice-alúmina. Este hidrogel de sílice-alúmina, combinación de un compuesto aluminico y de un compuesto silícico perfectamente soluble, se mezcla con polvo o una suspensión de hidrato de aluminio, compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido. Después de la filtración, lavado y secado seguido de una eventual conformación, se obtiene un sólido precursor del catalizador de oligomerización. Éste está listo para someterse al tratamiento hidrotermal previsto en la etapa b) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización.

Otro ejemplo de método de preparación de dicha mezcla prevista en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de la invención consiste en precipitar el hidrato de alúmina tal como se ha descrito anteriormente, en filtrarlo y lavarlo, y después en mezclarlo con ácido ortosilícico acuoso que se emplea como compuesto silícico totalmente soluble para obtener una suspensión, la cual se homogeneiza íntimamente por medios mecánicos mediante fuerte agitación y cizallamiento. Una turbina Ultraturax® o también una turbina Staro® puede utilizarse, o también un triturador coloidal, por ejemplo un triturador coloidal Staro®. La suspensión homogénea se seca a continuación por atomización, y después se calcina eventualmente a entre 500 y 1200°C durante al menos 3 horas y eventualmente se conforma. Se obtiene un sólido precursor del catalizador y está listo para someterse al tratamiento hidrotermal en presencia de vapor de agua previsto en la etapa b) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización.

Otro ejemplo de método que permite la elaboración de dicha mezcla prevista en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de la invención consiste en preparar, como anteriormente, una solución descationizada de ácido ortosilícico (compuesto silícico totalmente soluble) y después en añadirla simultánea o consecutivamente a un compuesto de alúmina parcialmente soluble en medio ácido, por ejemplo un hidrato de aluminio en polvo o en suspensión acuosa ácida. Para aumentar el diámetro de los poros del catalizador de sílice-alúmina final, al menos un compuesto básico puede añadirse eventualmente al medio de reacción. Después de una homogeneización mecánica forzada de la suspensión por agitación, un ajuste eventual por filtración del contenido de materia seca y después eventualmente re-homogeneización, el producto se seca con una posible conformación simultánea o consecutivamente, y después se calcina eventualmente preferiblemente en aire, en horno rotatorio, a una temperatura elevada y durante un periodo generalmente de al menos 2 horas antes de someterse a la etapa b) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización. Otro ejemplo de método de preparación de dicha mezcla prevista en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de la invención consiste en preparar una suspensión o una dispersión acuosa de alúmina, por ejemplo un monohidrato de aluminio (compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido), y después en añadirla simultánea o consecutivamente a un compuesto de sílice totalmente soluble, por ejemplo un silicato de sodio. Para aumentar el diámetro de los poros del catalizador de sílice-alúmina final, al menos un compuesto básico puede añadirse eventualmente al medio de reacción. Se procede a continuación a una filtración y al menos un lavado, eventualmente a al menos un lavado con una solución amoniacal para extraer mediante intercambio iónico el sodio residual. Después del secado con eventual conformación y después eventual calcinación como anteriormente, se obtiene un sólido precursor del catalizador. Éste está listo para someterse al tratamiento hidrotermal previsto en la etapa b) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización.

Para aumentar el diámetro de los mesoporos del catalizador de sílice-alúmina final, puede ser particularmente ventajoso, como enseña la patente US 4.066.574, preparar dicha mezcla prevista en la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización, realizando una suspensión o una dispersión acuosa de alúmina, por ejemplo un monohidrato de aluminio (compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido), y después neutralizarla mediante una solución básica, por ejemplo amoniaco, y finalmente añadirla simultánea o consecutivamente a un compuesto de sílice totalmente soluble, por ejemplo una solución descationizada de ácido ortosilícico. Después de una homogeneización mecánica forzada de la suspensión mediante agitación intensa, ajuste eventual mediante filtración del contenido de materia seca y después re-homogeneización, el producto se seca con posible conformación simultánea o consecutivamente y eventualmente se calcina como anteriormente. De este modo se obtiene un sólido precursor del catalizador. Éste está listo para someterse al tratamiento hidrotermal previsto en la etapa b) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización.

En la exposición de los métodos mencionados anteriormente, una primera "homogeneización" de dicha mezcla se realiza a menudo mediante tratamientos mecánicos como, por ejemplo, durante la puesta en solución de nuevo de un producto que contiene una fracción sólida como una suspensión, un polvo, un precipitado filtrado, seguido de su dispersión con agitación intensa. La homogeneización mecánica de una dispersión es un procedimiento bien conocido por el especialista en la técnica. Dicha homogeneización puede realizarse mediante cualquier procedimiento mecánico conocido por el especialista en la técnica, por ejemplo en un reactor por lotes, un mezclador de forma continua o un amasador. Dicha mezcla puede realizarse en un reactor de flujo pistón y particularmente en un reactor estático. Pueden mencionarse los reactores Lightnin. Una turbina Ultraturax® o también una turbina Staro® puede utilizarse, o también un triturador coloidal por ejemplo, un triturador coloidal Staro®. Los trituradores coloidales comerciales IKA® también pueden utilizarse.

En el conjunto de los métodos mencionados anteriormente, puede ser deseable eventualmente añadir, durante una etapa cualquiera de la preparación, una proporción secundaria de al menos un elemento estabilizante seleccionado entre el grupo formado por circonita y titanio. El elemento estabilizante se añade preferiblemente en forma de una sal soluble.

- 5 De acuerdo con la etapa b) del procedimiento de preparación del catalizador utilizado en el procedimiento de oligomerización de acuerdo con la invención, el tratamiento hidrotermal, realizado durante un periodo comprendido entre 4 y 7 horas, del sólido procedente de dicha etapa a) descrita anteriormente permite asegurar la homogeneidad del soporte sólido resultante de la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización.
- 10 Dicho tratamiento hidrotermal se realiza mediante calcinación en aire húmedo. Dicho tratamiento hidrotermal consiste en la puesta en contacto en cualquier etapa de la elaboración del sólido procedente de dicha etapa a) descrita anteriormente con agua, en fase de vapor o en fase líquida. Sin que esto reduzca el alcance de la invención, dicho tratamiento tiene el efecto de hacer móvil al componente silíceo.
- 15 Dicho tratamiento hidrotermal mediante calcinación en aire húmedo se realiza en un horno en presencia de vapor de agua. La temperatura aplicada durante la calcinación en aire húmedo está ventajosamente comprendida entre 600 y 1100°C y preferiblemente comprendida entre 650°C y 800°C. La duración de dicho tratamiento hidrotermal está comprendida entre 4 y 7 horas. Dicha calcinación en aire húmedo se realiza en presencia de un contenido de vapor de agua superior a 20 g de agua por kg de aire seco, preferiblemente superior a 40 g de agua por kg de aire seco,
- 20 preferiblemente superior a 100 g de agua por kg de aire seco y más preferiblemente superior a 300 g de agua por kg de aire seco.

Conformación del catalizador

- 25 El catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención se presenta en forma de esferas, de pastillas o de extrudatos, preferiblemente de extrudatos. De manera muy ventajosa, dicho catalizador de oligomerización se presenta en forma de extrudatos de diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm y más particularmente entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que puede ser huecas o no), cilíndricas retorcidas, multilobuladas (2, 3, 4 ó 5 lóbulos por ejemplo) o anillos. Las formas cilíndricas y multilobuladas se utilizan preferiblemente, pero puede utilizarse cualquier otra forma.
- 30

- El catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención se obtiene mediante conformación de la sílice-alúmina mediante cualquier técnica conocida por el especialista en la técnica. La conformación puede realizarse, por ejemplo, mediante extrusión, mediante fabricación de grageas, mediante formación de pastillas, mediante secado, mediante atomización, mediante el método de la coagulación en gota (*oil-drop*), mediante granulación en plato giratorio o mediante cualquier método bien conocido por el especialista en la técnica.
- 35

- La conformación también puede realizarse en presencia de los diferentes constituyentes del catalizador y extrusión de la pasta mineral obtenida, mediante fabricación de pastillas, conformación en forma de perlas en un granulador giratorio o en tambor, coagulación en gota (*oil-drop*), o cualquier otro procedimiento conocido de aglomeración de un polvo que contiene alúmina y sílice y eventualmente otros ingredientes seleccionados entre los mencionados anteriormente.
- 40

- Más exactamente, cuando el catalizador se presenta en forma de extrudatos, puede añadirse o retirarse agua para ajustar la viscosidad de la pasta a extrudir. Esta etapa puede realizarse en cualquier fase de la etapa de amasado. Para ajustar el contenido de materia sólida de la pasta a extrudir para hacerla extrudible, también puede añadirse un compuesto mayoritariamente sólido y preferiblemente un óxido o un hidrato. Se utilizará preferiblemente un hidrato y aún más preferiblemente un hidrato de aluminio. La pérdida al fuego de este hidrato es superior al 15%.
- 45

- El contenido de ácido añadido al amasado antes de la conformación es inferior al 30%, preferiblemente comprendido entre el 0,5 y el 20% en peso de la masa anhidra de sílice y alúmina implicada en la síntesis. La extrusión puede realizarse mediante cualquier herramienta convencional, disponible en el mercado. La pasta obtenida del amasado es extrudida a través de una boquilla, por ejemplo con ayuda de un pistón o de un tornillo único o tornillo doble de extrusión. Esta etapa de extrusión puede realizarse mediante cualquier método conocido por el experto en la materia. Los extrudatos del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención tienen generalmente una resistencia al aplastamiento de al menos 70 N/cm y preferiblemente superior o igual a 100 N/cm.
- 50
- 55

- Por otro lado, dicho catalizador de oligomerización empleado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede haber sido tratado de un modo que es bien conocido por el especialista en la técnica con aditivos para facilitar la conformación y/o mejorar las propiedades mecánicas finales de dicho catalizador a base de sílice-alúmina. Como ejemplo de aditivos, pueden mencionarse particularmente celulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa, gomas xantánicas, agentes tensioactivos, agentes floculantes como poli(acrilamidas), negro de humo, almidones, ácido esteárico, alcohol poliacrílico, alcohol polivinílico, biopolímeros, glucosa, polietilenglicoles, etc.
- 60

El control de la porosidad característica del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención se realiza parcialmente durante esta etapa de conformación de las partículas de catalizador.

Secado y calcinación del catalizador

5 Para la preparación del catalizador de oligomerización, se realizan una o más etapas de secado y una o más etapas de calcinación durante la realización del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización.

10 El secado se realiza mediante cualquier técnica conocida por el especialista en la técnica. Como se ha mencionado anteriormente, es ventajoso realizar al menos una calcinación del sólido a base de sílice-alúmina procedente de la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización, antes de la realización de la etapa b) de este mismo procedimiento de preparación o bien de realizar esta calcinación en cualquier otra etapa intermedia que conduce al sólido a base de sílice-alúmina de la etapa a) del procedimiento de preparación del catalizador descrito anteriormente en la presente descripción. Es preferible generalmente calcinar en presencia de oxígeno molecular, por ejemplo realizando un barrido de aire, a una temperatura inferior o igual a 1100°C. Este tratamiento puede realizarse, por ejemplo, en lecho atravesado, en lecho percolador o en atmósfera estática. Por ejemplo, el horno utilizado puede ser un horno rotatorio giratorio o un horno vertical con capas transversales radiales. Las condiciones de calcinación, temperatura y duración, dependen principalmente de la temperatura máxima de utilización del catalizador, situándose las condiciones preferidas de calcinación entre más de una hora a 200°C y menos de una hora a 1100°C. La calcinación puede realizarse en presencia de vapor de agua. La calcinación final puede realizarse eventualmente en presencia de un vapor ácido o básico. Por ejemplo, la calcinación puede realizarse en presión parcial de amoníaco.

25 De acuerdo con una realización muy preferida del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización tal como se ha descrito anteriormente, se procede en primer lugar a la realización de la mezcla prevista en dicha etapa a) para obtener el sólido constituido por sílice-alúmina precursor del catalizador de oligomerización. Y después dicho sólido se conforma en forma de extrudatos de la manera descrita anteriormente. Dichos extrudatos se secan y se calcinan a continuación. Finalmente, se someten al tratamiento hidrotermal de acuerdo con la etapa b) del procedimiento de preparación del catalizador de oligomerización, preferiblemente dicho tratamiento es una calcinación en aire húmedo.

Descripción del procedimiento de oligomerización

35 El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento de oligomerización de olefinas que permite la producción de carburante, por ejemplo la producción de gasolina y/o de queroseno a partir de cargas olefinicas ligeras que contienen entre 2 y 8 átomos de carbono, y en particular a partir de cargas olefinicas ligeras que contienen una gran proporción de propileno y/o de butenos y/o de pentenos utilizando un catalizador de oligomerización a base de sílice-alúmina con contenido de macroporos reducido. Preferiblemente, dicho catalizador está constituido únicamente por sílice-alúmina.

Cargas

45 Las olefinas presentes en la carga hidrocarbonada olefinica pueden provenir, por ejemplo, de una unidad de craqueo catalítico y/o de una unidad de vapocraqueo, y/o de una unidad de deshidrogenación de parafinas y/o de una unidad de deshidratación polimerizante de metanol en agua y olefinas ligeras y/o de cualquier otra fuente que conduzca a la producción de olefinas ligeras.

50 La carga hidrocarbonada olefinica enviada al reactor de oligomerización utilizado para la realización del procedimiento de la invención, que contiene el catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, está preferiblemente libre de impurezas, tales como por ejemplo agua, derivados azufrados, derivados nitrogenados básicos, antes de introducirla en el reactor de oligomerización.

55 La carga hidrocarbonada olefinica puede ser un corte olefinico C4, que comprende habitualmente más del 90% en peso de isobutano, n-butano, 1-buteno, 2-butenos, isobuteno y eventualmente una pequeña cantidad de butadieno. El butadieno se elimina generalmente aguas arriba de la oligomerización mediante un procedimiento de hidrogenación selectiva.

60 La carga hidrocarbonada olefinica también puede ser un corte olefinico C3-C4. La composición del corte olefinico C3-C4 es muy variable según su procedencia. Puede comprender entre aproximadamente el 20 y el 50% en peso de propileno y propano, entre aproximadamente el 50 y el 80% en peso de isobutano, n-butano, 1-buteno, 2-butenos, isobuteno, y eventualmente una pequeña cantidad de butadieno. El butadieno se elimina generalmente aguas arriba de la oligomerización mediante un procedimiento de hidrogenación selectiva.

65 La carga hidrocarbonada olefinica también puede ser un corte olefinico C3. Éste comprende habitualmente al menos el 90% en peso de propileno y de propano.

La carga hidrocarbonada olefínica también puede ser un corte olefínico C5. La composición del corte olefínico C5 es muy variable según su procedencia. Ésta comprende ventajosamente entre el 30 y el 80% en peso de olefínico C5, entre el 1 y el 20% en peso de olefínico C6 y entre el 1 y el 10% en peso de olefínico C4.

5 De acuerdo con la invención, la exotermicidad de la reacción de oligomerización puede gestionarse mediante un reciclaje de al menos una parte del efluente no convertido, que contiene en particular las parafinas que no han sido transformadas durante la reacción, hacia el reactor de oligomerización, y/o mediante dilución de la carga mediante una adición de parafinas procedentes de otra fuente, siendo dichas parafinas del mismo peso molecular y/o más pesadas que la carga olefínica, siendo dichas parafinas alifáticas o cíclicas.

10 En todos los casos de procedimientos que conducen a la formación de gasolina y/o de queroseno, y/o más generalmente de un corte olefínico con un punto de ebullición que comienza a una temperatura superior a 150°C, los cortes olefínicos obtenidos al finalizar el procedimiento pueden ser eventualmente hidrogenados, parcial o totalmente.

15 **Realizaciones del procedimiento de oligomerización de la invención**

Primera realización: oligomerización selectiva

20 De acuerdo con dicha primera realización, se pone en contacto un corte olefínico C4 con el catalizador que comprende una sílice-alúmina y preparado de acuerdo con el procedimiento tal como se describe en la presente descripción para limitar la conversión global de los n-butenos a menos del 10% en peso, preferiblemente a menos del 5% en peso, mientras que más del 90% en peso de la cantidad de isobuteno se convierte, preferiblemente más del 95% en peso. El isobuteno se convierte a más del 90% en peso en dímeros y trímeros. A continuación, el efluente de oligomerización se somete a una destilación de modo que una de las fracciones recuperadas (efluente ligero) contiene más del 90% en peso de butano, isobutano y los butenos que no hayan reaccionado durante la oligomerización, una parte al menos de esta fracción alimentando a continuación, por ejemplo, una unidad de alquilación o una unidad de hidratación, mientras que la otra fracción constituida por los oligómeros obtenidos se utiliza como base de gasolina, eventualmente después de la hidrogenación parcial o total.

30 La realización del procedimiento de oligomerización descrito anteriormente corresponde a la realización llamada de "oligomerización selectiva" en la que el isobuteno se convierte mayoritariamente.

35 De acuerdo con dicha primera realización del procedimiento de oligomerización de la invención, la reacción de oligomerización se realiza a una temperatura comprendida entre 30 y 300°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 20 MPa y el volumen de carga hidrocarbonada olefínica enviado por volumen de catalizador y por hora está comprendido entre 0,05 y 5 h⁻¹. Preferiblemente, la temperatura está comprendida entre 40 y 160°C, y la presión entre 2 y 7 MPa, para asegurarse de que la reacción se realiza en fase líquida, o al menos en fase homogénea (es decir totalmente en fase líquida o totalmente en fase gaseosa), y el volumen de carga hidrocarbonada olefínica enviado por volumen de catalizador y por hora se sitúa preferiblemente entre 0,1 y 2,5 h⁻¹.

40 La tecnología del reactor de oligomerización puede ser un lecho fijo, un lecho fluidizado o un lecho circulante. La tecnología preferida es una realización en lecho fijo.

45 Preferiblemente, los oligómeros obtenidos de este modo se reinyectan en un reactor de oligomerización suplementario que contiene, por ejemplo, el catalizador de oligomerización que comprende una sílice-alúmina tal como se ha descrito anteriormente, para aumentar la longitud de la cadena de los oligómeros y alcanzar de este modo el corte de queroseno, o más generalmente un corte olefínico con un punto de ebullición que comienza a una temperatura superior a 150°C.

50 De manera ventajosa, el efluente ligero de oligomerización, es decir el corte C4, puede introducirse en un reactor de hidroisomerización que pretende hidroisomerizar una parte del 1-buteno no convertido en 2-buteno, para aproximarse al equilibrio termodinámico. Los otros constituyentes del efluente no se convierten entonces de forma significativa durante la etapa de hidroisomerización. La conversión del 1-buteno en 2-buteno es muy útil si la fracción C4 obtenida de este modo a la salida del reactor de hidroisomerización puede introducirse a continuación en un reactor de alquilación alifática sobre ácido fluorhídrico, teniendo los productos obtenidos mediante alquilación del 2-buteno con isobutano un mejor índice de octano que el alquilado obtenido a partir de 1-buteno.

60 Dada la fuerte exotermicidad de la reacción de oligomerización, la cantidad de isobuteno en la carga hidrocarbonada que alimenta al reactor de oligomerización es preferiblemente inferior al 35% en peso, aún más preferiblemente inferior al 15% en peso, obteniéndose eventualmente dicha cantidad diluyendo la carga, por ejemplo con butano o isobutano o el refinado de la unidad de oligomerización.

Segunda realización

De acuerdo con dicha segunda realización, se pone en contacto un corte olefínico C4 o un corte olefínico C3-C4 con el catalizador de oligomerización descrito en la presente descripción para que una parte de los butenos contenidos en la carga hidrocarbonada se convierta en dímeros o trímeros, utilizados a continuación como base de gasolina. De acuerdo con dicha segunda realización del procedimiento de la invención, se convierten menos del 80% en peso de los butenos y al menos el 80% en peso, preferiblemente se convierte al menos el 90% en peso del isobuteno. Este procedimiento permite producir una cantidad máxima de gasolina al tiempo que se minimiza la cantidad de queroseno formado.

En el reactor de oligomerización utilizado para la realización de dicha segunda realización, la temperatura se sitúa entre 40 y 250°C, preferiblemente entre 50 y 200°C, y la presión se sitúa entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 6 MPa, y la cantidad de carga hidrocarbonada enviada por volumen de catalizador y por hora se sitúa entre 0,05 y 5 h⁻¹, preferiblemente entre 0,1 y 2,5 h⁻¹. La tecnología del reactor puede ser un lecho fijo, un lecho fluidizado o un lecho circulante. La tecnología preferida emplea un lecho fijo.

Una variante de dicha segunda realización del procedimiento de la invención consiste en utilizar como carga una carga olefínica en la cual el isobuteno se ha eliminado previamente en parte o totalmente, por ejemplo utilizando aguas arriba de la unidad de oligomerización una unidad de eterificación, haciendo reaccionar selectivamente al isobuteno con un alcohol, por ejemplo metanol o etanol, sin convertir el n-buteno, o bien utilizando aguas arriba de la unidad de oligomerización una unidad de oligomerización selectiva tal como se ha descrito anteriormente en dicha primera realización. Los oligómeros producidos presentan entonces menos ramificaciones que los obtenidos mediante tratamiento del corte completo que incluye el isobuteno.

Tercera realización

Un tercera realización del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en someter a un corte olefínico C4, que contiene eventualmente trazas de propileno, a una oligomerización de modo que la mayor parte de los butenos contenidos en la carga se conviertan en dímeros o trímeros, utilizados a continuación como base de gasolina. De acuerdo con dicha tercera realización del procedimiento de la invención, al menos el 90% en peso de los 1-butenos, al menos el 80% en peso de los 2-butenos, al menos el 97% en peso del isobuteno y al menos el 80% en peso del propileno se convierten. Dicha tercera realización del procedimiento de la invención permite producir una cantidad máxima de gasolina sin fabricar queroseno. El corte olefínico C4 comprende habitualmente isobutano, n-butano, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno y eventualmente una pequeña cantidad de butadieno. El butadieno se elimina generalmente aguas arriba de la oligomerización mediante un procedimiento de hidrogenación selectiva, para evitar reacciones de polimerización que inactivarían al catalizador.

Dicho procedimiento realizado de acuerdo con dicha tercera realización comprende las siguientes etapas:

- una primera etapa de oligomerización: se trata un corte olefínico C4, en un primer reactor de oligomerización en el que la conversión global de los n-butenos contenidos en la carga es inferior al 45% en peso y la conversión del isobuteno es superior al 80% en peso, preferiblemente superior al 85% en peso, siendo los oligómeros obtenidos dímeros y trímeros en más del 80% en peso,
- se envía el efluente de la primera etapa de oligomerización a una columna de fraccionamiento para recuperar una primera fracción que contiene el isobuteno y los n-butenos no convertidos y una segunda fracción que consiste en el 90% en peso de dímeros y trímeros de la reacción de oligomerización,
- una segunda etapa de oligomerización: dicha primera fracción recuperada se introduce en un segundo reactor de oligomerización en el que las olefinas se convierten en gran parte en dímeros y trímeros, es decir que al menos el 50% en peso de los n-butenos se convierten, preferiblemente al menos el 75% en peso del 1-buteno y al menos el 55% en peso del 2-buteno se convierte y,
- se envía el efluente de la segunda etapa de oligomerización a la columna de fraccionamiento asociada al primer reactor de oligomerización o a una segunda columna para separar la gasolina o el queroseno de los compuestos de C4 no convertidos.

En los reactores de oligomerización, la temperatura se sitúa entre 40 y 250°C, preferiblemente entre 45 y 200°C, y la presión se sitúa entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 6 MPa, y la cantidad de carga hidrocarbonada enviada por volumen de catalizador y por hora se sitúa entre 0,05 y 5 h⁻¹, preferiblemente entre 0,1 y 2,5 h⁻¹. La tecnología del reactor puede ser un lecho fijo, un lecho fluidizado o un lecho circulante. Preferiblemente la tecnología es un lecho fijo.

Preferiblemente, en el segundo reactor de oligomerización, las condiciones operatorias son más severas que en el primer reactor.

Dicha tercera realización del procedimiento de la invención puede aplicarse a una carga olefínica C3-C4.

Cuarta realización

De acuerdo con dicha cuarta realización, se pone a un corte olefínico C4 o un corte olefínico C3-C4 en contacto con el catalizador de oligomerización tal como se ha descrito en la presente descripción, de modo que la mayor parte de los butenos contenidos en la carga se convierta, para formar una base de gasolina y una base de queroseno. De acuerdo con dicha cuarta realización el procedimiento de la invención, se convierten al menos el 90% en peso de los 1-butenos, al menos el 80% en peso de los 2-butenos y al menos el 97% en peso del isobuteno. El corte olefínico C4 comprende habitualmente esencialmente isobutano, n-butano, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno y eventualmente una pequeña cantidad de butadieno. El corte olefínico C3-C4 comprende además propano y propileno en las proporciones que se dan anteriormente en la presente descripción.

En el reactor de oligomerización, la temperatura se sitúa entre 60 y 250°C, preferiblemente entre 100 y 200°C, y la presión se sitúa entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 6 MPa, y la cantidad de carga hidrocarbonada enviada por volumen de catalizador y por hora se sitúa entre 0,05 y 5 h⁻¹, preferiblemente entre 1 y 2,5 h⁻¹. La tecnología del reactor puede ser un lecho fijo, un lecho fluidizado o un lecho circulante. Preferiblemente la tecnología es un lecho fijo.

Quinta realización

De acuerdo con dicha quinta realización, se pone a un corte olefínico C3 en contacto con dicho catalizador de oligomerización descrito en la presente descripción, de modo que la mayor parte del propileno contenido en la carga se convierta, es decir que al menos el 80% en peso del propileno contenido en la carga se convierta, para formar una base de gasolina y una base de queroseno. El corte olefínico C3 comprende habitualmente al menos el 90% en peso de propileno y de propano.

La reacción de oligomerización se realiza a una temperatura entre 30 y 300°C, a una presión entre aproximadamente 0,1 y 20 MPa y el volumen de carga hidrocarbonada enviado por volumen de catalizador y por hora se sitúa entre 0,05 y 5 h⁻¹. Preferiblemente, la temperatura se sitúa entre 40 y 160°C, y la presión entre 2 y 7 MPa, el volumen de carga hidrocarbonada enviado por volumen de catalizador y por hora se sitúa preferiblemente entre 0,1 y 2,5 h⁻¹. La tecnología del reactor puede ser un lecho fijo, un lecho fluidizado o un lecho circulante. La tecnología preferida en una realización en lecho fijo.

Técnicas de caracterización

El catalizador a base de una sílice-alúmina, utilizado en el procedimiento de oligomerización de la invención, se caracteriza mediante varias técnicas de análisis y particularmente mediante Difracción de rayos X con ángulos grandes (DRX), mediante isoterma de adsorción de nitrógeno, mediante intrusión en porosímetro de mercurio, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) acoplada eventualmente a un análisis por espectrometría de rayos X con selección de energía (EDX), mediante Resonancia Magnética Nuclear del sólido del átomo aluminio (RMN MAS ²⁷Al), mediante espectroscopía infrarroja (IR) y por fluorescencia de rayos X (FX) o Absorción Atómica (AA). La densidad del catalizador utilizado en el procedimiento de la invención también se evalúa.

La técnica de Difracción de Rayos X con ángulos grandes (valores del ángulo 2θ comprendidos entre 5 y 70°) permite caracterizar un sólido cristalizado definido mediante la repetición de un motivo unitario o malla elemental a escala molecular. En la exposición a continuación, el análisis de los rayos X se realiza en polvo con un difractómetro que opera en reflexión y equipado con un monocromador posterior utilizando la radiación del cobre (longitud de onda de 1,5406 Å). Los picos observados habitualmente en los difractogramas correspondientes a un valor dado del ángulo 2θ se asocian a las distancias inter-reticulares d_(hkl) características de la (a)simetría(s) estructural(es) del catalizador, siendo ((hkl) los índices de Miller de la red recíproca) mediante la relación de Bragg: $2 d_{(hkl)} \times \sin(\theta) = n \times \lambda$. Esta indexación permite entonces la determinación de los parámetros de malla (abc) de la red directa. En particular, los 2 picos más intensos se sitúan en una posición correspondiente a un d comprendido entre 1,39 y 1,40 Å y un d comprendido entre 1,97 Å y 2,00 Å. Por alúmina gamma, se entiende en lo sucesivo en el texto, entre otras y por ejemplo, una alúmina comprendida en el grupo compuesto por alúminas gamma cúbica, gamma pseudo-cúbica, gamma tetragonal, gamma mal o poco cristalizada, gamma de gran superficie, gamma de baja superficie, gamma obtenida de boehmita gruesa, gamma obtenida de boehmita cristalizada, gamma obtenida de boehmita poco o mal cristalizada, gamma obtenida de una mezcla de boehmita cristalizada y de un gel amorfo, gamma obtenida de un gel amorfo, gamma en evolución hacia delta. Para las posiciones de los picos de difracción de las alúminas eta, delta y teta, es posible remitirse al artículo de B. C. Lippens, J. J. Stegenga, en "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", E. G. Linsen (Ed.), Academic Press, Londres, 1970, 171. Para el catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención, el diagrama de difracción de rayos X muestra un pico ancho característico de la presencia de sílice amorfa. Por otro lado, en el conjunto del texto a continuación, el compuesto aluminico puede contener una fracción amorfa difícilmente detectable mediante las técnicas de DRX. Se sobreentenderá en lo sucesivo que los compuestos aluminicos utilizados o descritos en el texto pueden contener una fracción amorfa o mal cristalizada.

El análisis de isoterma de adsorción de nitrógeno que corresponde a la adsorción física de moléculas de nitrógeno en la porosidad del catalizador mediante un aumento progresivo de la presión a temperatura constante informa sobre las características texturales (diámetro de poros, tipo de porosidad, superficie específica) particulares del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención. En particular, permite acceder a la superficie específica y a la distribución mesoporosa de dicho catalizador. Se entiende por superficie específica, la superficie específica BET. (S_{BET} en m^2/g) determinada mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 3663-78 establecida a partir del método BRUNAUER-EMMETT-TELLER descrito en la publicación "The Journal of American Society", 1938, 60, 309. La distribución porosa representativa de una población de mesoporos centrada en un intervalo de 1,5 a 50 nm se determina mediante el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno de acuerdo con el modelo BJH se describe en la publicación "The Journal of American Society", 1951, 73, 373, escrito por E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Halenda. En la exposición a continuación, el "volumen de adsorción de nitrógeno del catalizador" corresponde al volumen medido para $P/P_0 = 0,99$, presión para la cual se admite que el nitrógeno ha llenado todos los poros. Para terminar, la denominación "superficie de adsorción" se refiere a la superficie medida en la rama de la isoterma de adsorción. Nos remitiremos, por ejemplo, al artículo A. Lecloux en "Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège", 1971, 6ª serie, Tomo I, fasc.4, 169.

En la exposición a continuación, el "volumen de mercurio del catalizador" corresponde al volumen medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio de acuerdo con la norma ASTM D4284-83 a una presión máxima de 4000 bares, utilizando una tensión superficial de 484 dinas/cm y un ángulo de contacto para el catalizador de oligomerización que comprende una sílice-alúmina amorfa de 140° . El diámetro medio de mercurio se define como un diámetro que es tal que todos los poros de tamaño inferior a este diámetro constituyen el 50% del volumen poroso (V_{Hg}), en un intervalo comprendido entre 36 Å y 1000 Å. El ángulo de mojado se tomó igual a 140° siguiendo las recomendaciones de la obra "Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation", 1050, de J. Charpin y B. Rasneur. Para obtener una mayor precisión, el valor del volumen de mercurio en ml/g dado en el texto a continuación corresponde al valor del volumen de mercurio total en ml/g medido en la muestra, menos el valor del volumen de mercurio en ml/g medido en la misma muestra para una presión correspondiente a 30 psi (aproximadamente 2 bares). Para caracterizar mejor la distribución porosa resultante del análisis por intrusión en mercurio, se definen los siguientes criterios de distribución porosa: el volumen V2 corresponde al volumen contenido en los poros de diámetro superior o igual al diámetro medio menos 30 Å e inferior o igual al diámetro medio más 30 Å y el volumen V3 corresponde al volumen contenido en los poros de diámetro superior o igual al diámetro medio más 30 Å.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET) es una técnica también utilizada ampliamente para caracterizar el catalizador de oligomerización a base de sílice-alúmina utilizado en el procedimiento de la invención. Ésta permite la formación de una imagen del sólido estudiado, siendo los contrastes observados característicos de la organización estructural, de la textura, de la morfología o bien de la composición de las partículas observadas, alcanzando la resolución de la técnica como máximo 0,2 nm. Para ello se utiliza un microscopio electrónico (del tipo Jeol 2010 o Philips Tecnai20F eventualmente con barrido) equipado con un espectrómetro de rayos X con selección de energía (EDX) (por ejemplo un Tracor o un Edax). El detector EDX debe permitir la detección de los elementos ligeros. La asociación de estas dos herramientas, MET y EDX, permite combinar la formación de imágenes y el análisis químico local con una buena resolución espacial. Para este tipo de análisis, las muestras se trituran finamente en seco en un mortero. El polvo se incluye a continuación en resina para realizar cortes ultrafinos de aproximadamente 70 nm de grosor. Estos cortes se recogen sobre rejillas de cobre recubiertas por una película de carbono amorfo con agujeros que sirven de soporte. A continuación se introducen en el microscopio para observación y análisis al vacío secundario. En la formación de imágenes, se distinguen fácilmente las zonas de muestra de las zonas de resina. A continuación se realizan cierto número de análisis, 10 como mínimo, preferiblemente entre 15 y 30, en diferentes zonas de la muestra. El tamaño del haz de electrones para el análisis de las zonas (que determina aproximadamente el tamaño de las zonas analizadas) es de 50 nm de diámetro como máximo, preferiblemente de 20 nm, aún más preferiblemente de 10, 5, 2 ó 1 nm de diámetro. En modo de barrido, la zona analizada estará en función del tamaño de la zona barrida y ya no del tamaño del haz generalmente reducido. El tratamiento semi-cuantitativo de los espectros X recogidos con ayuda del espectrómetro EDX permite obtener la concentración relativa de los elementos Al y Si (en % atómico) y la relación atómica de Si/Al para cada una de las zonas analizadas. La media de Si/Al_m y la desviación típica σ de este conjunto de mediciones pueden calcularse entonces. En los ejemplos no limitantes de la exposición a continuación de la invención, la sonda de 50 nm es la sonda utilizada para caracterizar el catalizador de oligomerización a base de sílice-alúmina utilizado en el procedimiento de la invención, a no ser que se mencione lo contrario.

El catalizador de oligomerización que comprende una sílice-alúmina y utilizado en el procedimiento de la invención se analizó mediante RMN MAS del sólido de ^{27}Al en un espectrómetro de la firma Brüker de tipo MSL 400, en sonda de 4 mm. La velocidad de rotación de las muestras es del orden de 11 kHz. Potencialmente, la RMN del aluminio permite distinguir tres tipos de aluminio cuyos desplazamientos químicos se presentan a continuación:

- entre 100 y 40 ppm, aluminios de tipo tetracoordinados, denominados Al_{IV} ,
- entre 40 y 20 ppm, aluminios de tipo pentacoordinados, denominados Al_V ,
- entre 20 y -100 ppm, aluminios de tipo hexacoordinados, denominados Al_{VI} .

5 El átomo de aluminio es un núcleo cuadrupolar. En algunas condiciones de análisis (campos de radiofrecuencia reducida: 30 kHz, ángulo de impulsión reducido: $\pi/2$ y muestra saturada de agua), la técnica de RMN de rotación en el ángulo mágico (MAS) es una técnica cuantitativa. La descomposición de los espectros de RMN MAS permite acceder directamente a la cantidad de las diferentes especies. El espectro está calibrado en desplazamiento químico con respecto a una solución 1 M de nitrato de aluminio. La señal de aluminio está a cero ppm. Se decidió integrar las señales entre 100 y 20 ppm para los Al_{IV} y Al_V , lo que corresponde al área 1, y entre 20 y -100 ppm para Al_{VI} lo que corresponde al área 2. En la exposición a continuación de la invención, se entiende por proporción de los Al_{VI} octaédricos la siguiente proporción: $\text{área 2}/(\text{área 1} + \text{área 2})$.

10 La acidez del catalizador de oligomerización se mide mediante espectroscopía infrarroja. Los espectros IR se registran en un interferómetro Nicolet de tipo Nexus-670 a una resolución de 4 cm^{-1} con una apodización de tipo Happ-Gensel. La muestra (20 mg) se prensa en forma de una pastilla auto-soportada y se coloca en una celda de análisis *in situ* (de 25 a 550°C, horno desviado del haz IR, vacío secundario de 10^{-6} mbares). El diámetro de la pastilla es de 16 mm. La muestra se pretrata de la siguiente manera para eliminar el agua fisiosorbida y deshidroxilar parcialmente la superficie del catalizador para tener una imagen representativa de la acidez del catalizador en funcionamiento:

- subida de temperatura de 25 a 300°C en 3 horas,
- fase estable de 10 horas a 300°C,
- 20 - descenso de temperatura de 300 a 25°C en 3 horas.

La sonda básica (piridina) se adsorbe a continuación a presión de saturación a 25°C y después se termodesorbe de acuerdo con las fases estables siguientes:

- 25 - 25°C durante 2 horas al vacío secundario,
- 100°C durante 1 hora al vacío secundario,
- 200°C durante 1 hora al vacío secundario,
- 300°C durante 1 hora al vacío secundario.

30 Se registra un espectro a 25°C al final del pretratamiento y en cada fase estable de desorción en modo de transmisión con un tiempo de acumulación de 100 s. Los espectros se llevan a isomasa (por lo tanto supuestamente a isogrosor) (20 mg exactamente). El número de sitios ácidos de Lewis es proporcional a la superficie del pico cuyo máximo se sitúa hacia 1450 cm^{-1} , estando incluidos los resaltes. El número de sitios ácidos de Brønsted es proporcional a la superficie del pico cuyo máximo se sitúa hacia 1545 cm^{-1} . La proporción del número de sitios ácidos de Brønsted/número de sitios ácidos de Lewis (B/L) se estima igual a la proporción de las superficies de dos picos descritos anteriormente. Generalmente se utiliza la superficie de los picos a 25°C. Esta proporción de B/L se calcula, de manera general, a partir del espectro registrado a 25°C después de la adsorción de la piridina y de la fase estable de 2 h al vacío secundario.

40 La composición global del catalizador de oligomerización utilizado en el procedimiento de la invención, y en particular el contenido de elemento sodio, puede determinarse mediante fluorescencia de rayos X (FX) sobre dicho catalizador en estado pulverulento o mediante Absorción Atómica (AA) después del ataque ácido de dicho catalizador.

45 La densidad de empaquetamiento compacto (DRT) se mide, como se describe en la obra "Applied Heterogeneous Catalysis" de J. F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.-P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem, Technip, París, 1987, capítulo 6.2.4, páginas 167-168. Un cilindro graduado de dimensiones aceptables se llena mediante adiciones sucesivas y, entre dos adiciones sucesivas, el catalizador se compacta sacudiendo el cilindro hasta alcanzar un volumen constante. Esta medición se realiza generalmente en 1000 cm^3 de catalizador compactado en un cilindro cuya proporción de altura con respecto a diámetro está próxima a 5:1. Esta medición puede realizarse, preferiblemente, en aparatos automatizados tales como Autotap® comercializado por Quantachrome®.

55 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar, sin embargo, su alcance.

Ejemplo 1: preparación y conformación de un catalizador constituido por una sílice-alúmina SA1 (de acuerdo con la invención)

60 El catalizador constituido por sílice-alúmina SA1 de acuerdo con la invención se prepara procediendo en primer lugar a la mezcla de una combinación formada por un compuesto aluminico y por un compuesto silícico, siendo uno y otro totalmente solubles en dicha mezcla (siendo la proporción R descrita anteriormente en la presente descripción igual a 0,92), con un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido. Para la preparación de dicha combinación, se opera de la siguiente manera: en un primer momento, se añade una solución de ácido sulfúrico al 30% a una solución de silicato de sodio. La cantidad de H_2SO_4 se define para trabajar a una tasa de neutralización fija. La adición se realiza en dos minutos con una agitación de 600 rpm. La temperatura de síntesis es de 60°C. El periodo de maduración se fijó en 30 minutos. La agitación se mantiene a 600 rpm, la temperatura es la de la etapa

anterior. A continuación, se añade $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (500 ml), la concentración se fija mediante el contenido de alúmina deseado. El pH no está regulado y es fijado por el contenido de alúmina deseado. La adición se realiza en 10 minutos. La agitación siempre está fijada a 600 rpm, la temperatura es la misma que la de las etapas anteriores. A continuación, se añade amoníaco. El gel obtenido se filtra mediante desplazamiento. El lavado se realiza con agua a 60°C, 3 kg de agua por kg de sólido contenido en el gel. A continuación, se realiza un intercambio con nitrato de amonio NH_4NO_3 (138,5 g/l) a 60°C y 1,5 l por kg de sólido contenido en el gel. Finalmente, se realiza un lavado suplementario con agua a 60°C mediante desplazamiento, 3 kg de agua por kg de sólido contenido en el gel. El gel procedente de esta etapa se mezcla con polvo de boehmita Pural (compuesto aluminico parcialmente soluble) de forma que la composición final del sólido mixto en producto anhidro sea, en esta fase de la síntesis, igual al 50% de Al_2O_3 -50% de SiO_2 . El amasado se realiza en un amasador de brazo en Z. La extrusión se realiza mediante el paso de la pasta a través de una boquilla provista de orificios de 1,4 mm de diámetro. Los extrudatos obtenidos de este modo se secan a 150°C, se calcinan a 550°C, y después se calcinan a 700°C en presencia de 400 g de agua por kg de aire seco durante un periodo de 6 horas. Las características del catalizador constituido por sílice-alúmina son las siguientes:

- la composición del soporte es del 49% de Al_2O_3 -51% de SiO_2 ,
 - la superficie BET es de 284 m^2/g ,
 - el volumen poroso total, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, es de 0,85 ml/g,
 - el diámetro poroso medio, medido por intrusión en porosímetro de mercurio, es de 110 Å,
 - la proporción entre el volumen V2, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido entre el $D_{\text{medio}} - 30$ Å y el $D_{\text{medio}} + 30$ Å respecto al volumen de mercurio total es de 0,85,
 - el volumen V3, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a $D_{\text{medio}} + 30$ Å es de 0,05 ml/g,
 - la proporción entre la superficie de adsorción y la superficie BET es de 0,76,
 - el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 160 Å es de 0,04 ml/g,
 - el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 200 Å es de 0,03 ml/g,
 - el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 500 Å es de 0,009 ml/g,
 - la densidad de empaquetamiento compacto del soporte es de 0,47 g/cm^3 ,
 - el diagrama de difracción de rayos X contiene las rayas principales características de la alúmina gamma y contiene particularmente los picos a un d comprendido entre 1,39 y 1,40 Å y a un d comprendido entre 1,97 Å y 2,00 Å.
 - la proporción de B/L del catalizador es de 1,
 - el contenido de sodio atómico es de 300 +/- 20 ppm. El contenido de azufre atómico es de 2500 ppm,
 - el espectro RMN MAS del sólido de ^{27}Al del catalizador muestra dos macizos de picos distintos. Un primer tipo de aluminio cuyo máximo resuena hacia 10 ppm se extiende entre -100 y 20 ppm.
- La posición del máximo sugiere que estas especies son esencialmente de tipo Al_{VI} (octaédrico). Un segundo tipo de aluminio mayoritario cuyo máximo resuena hacia 60 ppm se extiende entre 20 y 100 ppm. La especie predominante de este macizo correspondería a los átomos de Al_{IV} (tetraédrico). El catalizador contiene una sola zona sílico-alumínica con una proporción de Si/Al determinada por microsonda en MET de 1,1.

45 **Ejemplo 2: preparación y conformación de un catalizador constituido por una sílice-alúmina SA2 (no de acuerdo con la invención)**

El polvo de hidróxido de aluminio se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente WO 00/01 617. El tamaño medio de las partículas de hidróxido de aluminio medido mediante granulometría láser es de 40 micrómetros. Este polvo se mezcla con un sol de sílice preparado mediante intercambio sobre resina descationizante, y a continuación se filtra sobre resina de porosidad 2. Las concentraciones de sol de sílice y de polvo de hidróxido de aluminio se ajustan para obtener una composición final del 70% de Al_2O_3 y del 30% de SiO_2 . La conformación se realiza en presencia del 15% de ácido nítrico con respecto al producto anhidro. El amasado se realiza en un amasador de brazo en Z. La extrusión se realiza mediante el paso de la pasta a través de una boquilla provista de orificios de 1,4 mm de diámetro. Los extrudatos obtenidos de este modo se secan a 150°C, y a continuación se calcinan a 550°C. Las características del catalizador son las siguientes:

- la composición del catalizador de sílice-alúmina es del 85,3% de Al_2O_3 y del 14,7% de SiO_2 ,
- la superficie BET es de 430 m^2/g ,
- el volumen poroso total, medido mediante adsorción de nitrógeno, es de 0,24 ml/g,
- el diámetro poroso medio, medido mediante porosimetría de mercurio, es de 46 Å.
- la proporción entre el volumen V2, medida mediante porosimetría de mercurio, comprendida entre el $D_{\text{medio}} - 30$ Å y el $D_{\text{medio}} + 30$ Å respecto al volumen de mercurio total es de 0,7,
- el volumen V3, medido mediante porosimetría de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a $D_{\text{medio}} + 30$ Å es de 0,07 ml/g,

- el volumen poroso, medido mediante porosimetría de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 160 Å es de 0,051 ml/g,
- el volumen poroso, medido mediante porosimetría de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 200 Å es de 0,047 ml/g,
- 5 - el volumen poroso, medido mediante porosimetría de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 500 Å es de 0,03 ml/g,
- la proporción de B/L del catalizador es de 1,1,
- la densidad de empaquetamiento compacto del catalizador es de 0,80 g/cm³,
- el diagrama de difracción de rayos X contiene las rayas principales características de la alúmina gamma y particularmente con tiene los picos a un d comprendido entre 1,39 y 1,40 Å y a un d comprendido entre 1,97 Å y 2,00 Å,
- 10 - el contenido de sodio atómico es de 40 +/- 20 ppm. El contenido de azufre atómico es de 200 ppm,
- el espectro RMN MAS del sólido de ²⁷Al del catalizador muestra dos macizos de picos distintos. Un primer tipo de aluminio cuyo máximo resuena hacia 10 ppm se extiende entre -100 y 20 ppm. La posición del máximo sugiere que estas especies son esencialmente de tipo Al_{VI} (octaédrico). Un segundo tipo de aluminio minoritario cuyo máximo resuena hacia 60 ppm y que se extiende entre 20 y 100 ppm. Este macizo puede descomponerse en al menos dos especies. La especie predominante de este macizo correspondería a los átomos de Al_{IV} (tetraédrico),
- 15 - el catalizador contiene dos zonas sílice-alumínicas, teniendo dichas zonas proporciones de Si/Al inferiores o superiores a la proporción de Si/Al global determinada por fluorescencia de rayos X. Una de las zonas tiene una proporción de Si/Al determinada mediante MET de 4,35 y la otra zona tiene una proporción de Si/Al determinada mediante MET de 1,75.
- 20

25 **Ejemplo 3: preparación y conformación de un catalizador constituido por una sílice-alúmina SA3 (no de acuerdo con la invención)**

El catalizador constituido por sílice-alúmina SA3 (no de acuerdo con la invención) se prepara procediendo en primer lugar a la mezcla de una combinación formada por un compuesto aluminico y por un compuesto silíceo, siendo uno y el otro totalmente solubles en dicha mezcla, con un compuesto aluminico parcialmente soluble en medio ácido.

30 Para la preparación de dicha combinación, se opera de la siguiente manera: en un primer momento se añade una solución de ácido sulfúrico al 30% a una solución de silicato de sodio. La cantidad de H₂SO₄ se define para trabajar a una tasa de neutralización fija. La adición se realiza en dos minutos con una agitación de 600 rpm. La temperatura de síntesis es de 60°C. El periodo de maduración se fijó en 30 minutos. La agitación se mantiene a 600 rpm, la temperatura es la de la etapa anterior. A continuación, se añade Al₂(SO₄)₃ (500 ml), la concentración se fija mediante el contenido de alúmina deseado. El pH no está regulado y se fija mediante el contenido de alúmina deseado. La adición se realiza en 10 minutos. La agitación siempre está fijada a 600 rpm, la temperatura es la misma que la de las etapas anteriores. A continuación, se añade el amoníaco. El gel obtenido se filtra mediante desplazamiento. El lavado se realiza con agua a 60°C, 3 kg de agua por kg de sólido contenido en el gel. A continuación, se realiza un intercambio con nitrato de amonio NH₄NO₃ (138,5 g/l) a 60°C y 1,5 l por kg de sólido contenido en el gel. Finalmente, se realiza un lavado suplementario con agua a 60°C mediante desplazamiento, 3 kg de agua por kg de sólido contenido en el gel. El gel procedente de esta etapa se mezcla con polvo de boehmita Pural (compuesto aluminico parcialmente soluble) de forma que la composición final del soporte mixto en producto anhidro sea, en esta fase de la síntesis, igual al 50% de Al₂O₃-50% de SiO₂. El amasado se realiza en un amasador de brazo en Z. La extrusión se realiza mediante el paso de la pasta a través de una boquilla provista de orificios de 45 1,4 mm de diámetro. Los extrudatos obtenidos de este modo se secan a 150°C, se calcinan a 550°C, y a continuación se calcinan a 700°C en presencia de 400 g de agua por kg de aire seco durante un periodo de 2 horas.

Las características del catalizador constituido por sílice-alúmina son las siguientes:

- 50 - la composición del soporte es del 49% Al₂O₃-51% de SiO₂,
- la superficie BET es de 270 m²/g,
- el volumen poroso total, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, es de 0,55 ml/g,
- el diámetro poroso medio, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, es de 7,5 Å,
- la proporción entre el volumen V₂, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido entre el D_{medio} - 30 Å y el D_{medio} + 30 Å respecto al volumen de mercurio total es de 0,85,
- 55 - el volumen V₃, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a D_{medio} + 30 Å es de 0,07 ml/g,
- la proporción entre la superficie de adsorción y la superficie BET es de 0,75,
- el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 160 Å es de 0,04 ml/g,
- 60 - el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 200 Å es 0,03 ml/g,
- el volumen poroso, medido mediante intrusión en porosímetro de mercurio, comprendido en los poros de diámetro superior a 500 Å es de 0,009 ml/g,
- 65 - la densidad de empaquetamiento compacto del soporte es de 0,63 g/cm³,

- el diagrama de difracción de rayos X contiene las rayas principales características de la alúmina gamma y contiene particularmente los picos a un d comprendido entre 1,39 y 1,40 Å y a un d comprendido entre 1,97 Å y 2,00 Å.
- la proporción de B/L del catalizador es de 1,
- el contenido de sodio atómico es de 300 +/- 20 ppm. El contenido de azufre atómico es de 2500 ppm, el espectro RMN MAS del sólido de ²⁷Al del catalizador muestra dos macizos de picos distintos. Un primer tipo de aluminio cuyo máximo resuena hacia 10 ppm se extiende entre -100 y 20 ppm. La posición del máximo sugiere que estas especies son esencialmente de tipo Al_{VI} (octaédrico). Un segundo tipo de aluminio mayoritario cuyo máximo resuena hacia 60 ppm se extiende entre 20 y 100 ppm. La especie predominante de este macizo correspondería a los átomos de Al_{VI} (tetraédrico).
- el soporte contiene una sola zona sílico-alumínica con una proporción de Si/Al determinada por microsonda en MET de 1,1.

Ejemplo 4: Evaluación catalítica de las sílice-alúmina SA1, SA2 y SA3 en un procedimiento de oligomerización con conversión forzada (segunda realización).

Un corte olefínico C4 procedente de una unidad de vapocraqueo se somete a un tratamiento de hidrogenación selectiva con el fin de eliminar el butadieno, y a continuación se seca sobre un tamiz molecular de tipo 13X para eliminar las trazas de azufre y de agua.

La composición de la carga al finalizar estos tratamientos es la siguiente:

Composición de la carga (% en peso)	
Isobutano	
n-butano	7,74
isobuteno	39,89
1-buteno	28,64
Σ 2-butenos	22,18

Esta carga se envía a un reactor isotérmico de oligomerización que contiene el catalizador a base de sílice-alúmina SA1, SA2 o SA3. Las condiciones operatorias son las siguientes:

Catalizador	SA1 de acuerdo con la invención	SA2 No de acuerdo con la invención	SA3 No de acuerdo con la invención
Presión	6,0 MPa	6,0 MPa	6,0 MPa
Temperatura	130°C	130°C	130°C
VVH	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹

A la salida del reactor de oligomerización la composición en masa del efluente es la siguiente:

Catalizador	SA1 de acuerdo con la invención	SA2 No de acuerdo con la invención	SA3 No de acuerdo con la invención
Composición del efluente (% en peso)			
Isobutano	3,58	3,64	3,43
n-butano	8,01	7,89	7,82
isobuteno	-	-	-
1-buteno	0,23	0,26	0,26
Σ 2-butenos	5,77	6,81	6,80
polímero C5+	82,41	81,40	81,69

La utilización del catalizador SA1 conduce a un rendimiento de polímero C5+ mayor que con los catalizadores SA2 y SA3. Dicha fracción de C5+ puede utilizarse como base de gasolina. El catalizador SA1 es, por lo tanto, más selectivo que los catalizadores SA2 y SA3.

Ejemplo 5: Evaluación catalítica de las sílice-alúminas SA1, SA2 y SA3 en un procedimiento de oligomerización con conversión moderada (primera realización)

5 Un corte olefínico C4 procedente de una unidad de vapocraqueo se somete a un tratamiento de hidrogenación selectiva para eliminar el butadieno, y a continuación se seca sobre un tamiz molecular de tipo 13X para eliminar las trazas de azufre y de agua. La composición de la carga al finalizar estos tratamientos es la siguiente:

<u>Composición de la carga (% en peso)</u>	
Isobutano	1,50
n-butano	6,63
Isobuteno	49,48
1-buteno	27,86
Σ 2-butenos	14,53

10 Esta carga se envía a un reactor isotérmico de oligomerización que contiene el catalizador a base de sílice-alúmina SA1, SA2 o SA3. Las condiciones operatorias son las siguientes:

Catalizador	SA1	SA2	SA3
Presión	2,0 MPa	2,0 MPa	2,0 MPa
Temperatura	80°C	80°C	80°C
VVH	0,5 h ⁻¹	0,5 h ⁻¹	0,5 h ⁻¹

A la salida del reactor de oligomerización la composición en masa del efluente es la siguiente:

Catalizador	SA1	SA2	SA3
<u>Composición del efluente (% en peso)</u>			
Isobutano	1,58	1,57	1,58
n-butano	6,69	6,64	6,68
isobuteno	0,37	0,41	0,40
1-buteno	20,10	22,90	22,61
Σ 2-butenos	21,36	19,01	19,24
polímero C5+	49,90	49,47	49,49

15 La utilización del catalizador SA1 conduce a un rendimiento de polímero C5+ mayor que con los catalizadores SA2 y SA3. Dicha fracción de C5+ puede utilizarse como base de gasolina. El catalizador SA1 es, por lo tanto, más selectivo que los catalizadores SA2 y SA3.

20 **Ejemplo 6: Evaluación catalítica de los catalizadores a base de sílice-alúmina SA1, SA2 y SA3 en un procedimiento de oligomerización con conversión forzada (segunda realización)**

25 Un corte olefínico C4 procedente de una unidad de craqueo catalítico se somete a un tratamiento de hidrogenación selectiva con el fin de eliminar el butadieno, y a continuación se seca sobre un tamiz molecular de tipo 13X para eliminar las trazas de azufre y de agua.

La composición de la carga al finalizar estos tratamientos es la siguiente:

<u>Composición de la carga (% en peso)</u>	
Isobutano	29,10
n-butano	11,45
isobuteno	14,22
1-buteno	14,20
Σ 2-butenos	31,03

30 Esta carga se envía a un reactor isotérmico de oligomerización que contiene el catalizador a base de sílice-alúmina SA1, SA2 o SA3. Las condiciones operatorias son las siguientes:

Catalizador	SA1	SA2	SA3
Presión	6,0 MPa	6,0 MPa	6,0 MPa
Temperatura	125°C	125°C	125°C
VVH	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹

A la salida del reactor de oligomerización la composición en masa del efluente es la siguiente:

Catalizador	SA1	SA2	SA3
<u>Composición del efluente (% en peso)</u>			
Isobutano	29,38	29,42	29,30
n-butano	11,43	11,45	11,45
isobuteno	0,08	0,08	0,31
1-buteno	1,92	2,41	4,03
Σ 2-butenos	22,34	23,15	36,25
polímero C5+	34,85	33,49	18,66

5

La utilización del catalizador SA1 conduce a un rendimiento de polímero C5+ mayor que con los catalizadores SA2 y SA3. Dicha fracción de C5+ puede utilizarse como base de gasolina. El catalizador SA1 es, por lo tanto, más selectivo que los catalizadores SA2 y SA3.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que consiste en la puesta en contacto de dicha carga con un catalizador que comprende una sílice-alúmina, estando el contenido en masa de sílice de dicho catalizador comprendido entre el 5 y el 95% en peso, preparándose dicho catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende al menos:
- 10 a) la mezcla de al menos un compuesto alumínico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silícico totalmente soluble en la mezcla de reacción o una combinación formada por al menos un compuesto silícico y por al menos un compuesto alumínico, siendo dichos compuestos silícico y alumínico totalmente solubles en la mezcla de reacción, para formar un sólido precursor de dicho catalizador
- b) el tratamiento hidrotermal del sólido procedente de dicha etapa a) mediante calcinación en aire húmedo durante un periodo comprendido entre 4 y 7 horas.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, tal que dicho catalizador está constituido íntegramente por dicha sílice-alúmina.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, tal que dicho compuesto alumínico parcialmente soluble en medio ácido se selecciona entre el grupo de los compuestos alumínicos de fórmula general $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n < 5$) y que tienen una superficie específica comprendida entre 150 y 600 m^2/g .
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que para la realización de dicha etapa a), se mezcla al menos un compuesto alumínico parcialmente soluble en medio ácido con al menos un compuesto silícico totalmente soluble en la mezcla de reacción.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, tal que las fuentes del compuesto silícico totalmente soluble se seleccionan entre el grupo formado por ácido silícico, soluciones coloidales de ácido silícico, silicatos alcalinos hidrosolubles y sales catiónicas de silicio, Ludox® en forma amoniacal o en forma alcalina y silicatos de amonio cuaternario.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que para la realización de dicha etapa a), se mezcla al menos un compuesto alumínico parcialmente soluble en medio ácido con una combinación formada por al menos un compuesto silícico y por al menos un compuesto alumínico, siendo dichos compuestos silícico y alumínico totalmente solubles en la mezcla de reacción.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, tal que se utilizan sílice-alúminas hidratadas totalmente solubles como fuente de dicha combinación.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, tal que dicho tratamiento hidrotermal mediante calcinación en aire húmedo se realiza a una temperatura comprendida entre 600 y 1100°C.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, tal que dicha calcinación en aire húmedo se realiza en presencia de un contenido de vapor de agua superior a 20 g de agua por kg de aire seco.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica es un corte olefínico C3 que comprende al menos el 90% en peso de propileno y de propano.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica es un corte olefínico C3-C4.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica es un corte olefínico C4 que comprende más del 90% en peso de isobutano, de n-butano, de 1-buteno, de 2-butenos y de isobuteno.
- 55 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica es un corte olefínico C5.