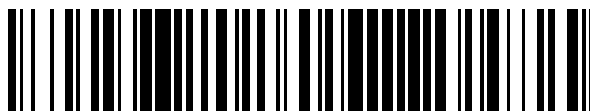


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 257**

51 Int. Cl.:

C07C 2/10 (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2010** **E 10290500 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015** **EP 2308814**

54 Título: **Proceso de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que utiliza un catalizador basado en sílice-alúmina mesoporoso / macroporoso**

30 Prioridad:

08.10.2009 FR 0904818

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.07.2015

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, Avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR

72 Inventor/es:

CABIAC, AMANDINE y
CHAUMONNOT, ALEXANDRA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 540 257 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

Proceso de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que utiliza un catalizador basado en sílice-alúmina mesoporoso / macroporoso

Campo de la invención

La presente invención se refiere a todo proceso de oligomerización de olefinas que permite la producción de carburantes, por ejemplo, la producción de gasolina y/o de queroseno y/o de gasoil, a partir de cargas olefínicas ligeras que contienen entre 2 y 10 átomos de carbono por molécula mediante la utilización de un catalizador de oligomerización que comprende al menos una sílice-alúmina que presenta una distribución porosa determinada cuando se moldea, estando el contenido en masa en sílice de dicho catalizador comprendido entre el 5 y el 95 % en peso.

Técnica anterior

Los procesos de oligomerización de las olefinas ligeras destinados a la producción de olefinas con unos pesos moleculares más altos son ampliamente utilizados en el ámbito del refinado y de la petroquímica, con objeto de valorizar las olefinas ligeras como bases para carburantes de tipo gasolina, queroseno o gasóleo, o bien como disolventes. Las reacciones de oligomerización se llevan a cabo en presencia de un catalizador, lo más a menudo de un catalizador sólido. Las olefinas se combinan en dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., dependiendo del grado de polimerización de las olefinas, del tipo de catalizador utilizado y de las condiciones operativas de temperatura y de presión impuestas. La ventaja del proceso de oligomerización, con respecto a otros procesos en el campo del refinado y de la petroquímica que conduce a la misma gama de productos y bien conocidos por el experto en la materia, reside en el hecho de que los productos así obtenidos están exentos de azufre y contienen muy pocos compuestos aromáticos. Los catalizadores de oligomerización sólidos citados a menudo en la bibliografía son catalizadores ácidos cuyos principales ejemplos en el campo de la oligomerización de olefinas ligeras son los catalizadores de tipo ácido fosfórico impregnado sobre un soporte sólido (por ejemplo, el documento US 2.913.506 y el documento US 3.661.801), los de sílice-alúmina (por ejemplo, las patentes US 4.197.185, US 4.544.791 y EP 0.463.673), los de zeolitas (por ejemplo, las patentes US 4.642.404 y US 5.284.989) y, en menor medida, los heteropolianiones (por ejemplo, la patente IN 170.903).

Los catalizadores de tipo ácido fosfórico impregnado sobre un soporte sólido (SPA) presentan una buena actividad de oligomerización, así como un rendimiento elevado en productos valorizables en el corte de gasolina. Estos catalizadores son, no obstante, difíciles de manipular, en particular en el momento de la descarga de la unidad asociada al proceso, por el hecho de su tendencia a captar masa en presencia de olefinas. Además, dichos catalizadores de tipo ácido fosfórico impregnado sobre un soporte sólido se degradan en el transcurso de la reacción y no son regenerables. Las zeolitas son materiales ácidos, activos para la reacción de oligomerización de las olefinas ligeras debido a la naturaleza de los sitios implicados. Estos catalizadores son por tanto utilizados para dichas aplicaciones. Una elección apropiada del catalizador zeolítico permitiría, a través de una selectividad geométrica adaptada, un aumento en la producción de oligómeros menos ramificados que mediante el empleo de un catalizador amorfo. Una elección juiciosa del tipo de zeolita como catalizador de oligomerización permite por tanto modular la selectividad de la reacción, y puede conducir por tanto a unos oligómeros que poseen un índice de ramificación inferior al de los oligómeros resultantes de las reacciones catalizadas por catalizadores que no imponen ninguna selectividad de forma. Esta ganancia en la selectividad es favorable en un contexto de producción de gasoil de buena calidad, es decir, con un índice de cetano elevado, pero menos favorable por ejemplo, para la producción de gasolina con un buen índice de octano.

Los catalizadores de tipo heteropolianiones se utilizan para la reacción de oligomerización de olefinas ligeras. Estos catalizadores no son estables térmicamente y dan lugar por tanto a unas conversiones débiles y a unos oligómeros con un grado de polimerización limitado por el hecho de que la temperatura de trabajo está restringida.

El término genérico sílice-alúmina cubre una amplia gama de catalizadores de aluminosilicatos amorfos que presentan unas propiedades texturales y fisicoquímicas adaptadas a la reacción de oligomerización. Las propiedades de textura y de acidez del material, dictadas por el modo de preparación del catalizador y bien conocidas por el experto en la materia, condicionan la actividad y la selectividad del catalizador. Se sabe que los catalizadores basados en sílice-alúmina amorfa poseen un gran volumen poroso que impone menos restricciones geométricas que sus homólogos zeolíticos y son por tanto unos candidatos interesantes para la producción de gasolina y/o de queroseno de buena calidad a través de la reacción de oligomerización de olefinas ligeras. Por ejemplo, los catalizadores divulgados en la patente EP 1 616 846 tienen un volumen macroporoso reducido, y en la patente EP 0.463.673 para la oligomerización de propileno en productos valorizables en el grupo de gasolina y/o de queroseno, son sílice-alúminas amorfas caracterizadas por unas superficies específicas importantes, de entre 500 y 1.000 m²/g.

Una forma de evaluar el rendimiento de un catalizador de oligomerización consiste en estimar la selectividad de dicho catalizador con respecto a los productos de la reacción buscados, a saber, oligómeros que presentan una temperatura de ebullición inferior a 225 °C.

La selectividad en masa de un catalizador con respecto a un producto P en unas condiciones operativas dadas se define como la proporción entre la masa del producto P y la suma de las masas de los productos de la reacción. La selectividad con respecto al producto P es tanto más importante cuanto más se minimizan las reacciones secundarias, definidas como las reacciones que conducen a la formación de unos productos diferentes al producto buscado. En el caso de la oligomerización de olefinas ligeras, las reacciones de oligomerización sucesivas o las reacciones de oligomerización no controladas conducen a la producción de productos que poseen una masa molecular superior a la masa molecular de los productos buscados. Por otro lado, las reacciones de craqueo conducen a la producción de productos que poseen una masa molecular inferior a la masa molecular de los productos buscados. Estos tipos de reacciones deben por tanto minimizarse para permitir mejorar la selectividad con respecto a un producto o una familia de productos. Uno de los medios que permiten minimizar estas reacciones secundarias es limitar los problemas de difusión en el seno del lecho catalítico.

Resumen e interés de la invención

La presente invención tiene por objeto un proceso de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que consiste en poner en contacto dicha carga con al menos un catalizador que comprende al menos una sílice-alúmina, estando el contenido en masa en sílice de dicho catalizador comprendido entre el 5 y el 95 % en peso, y siendo la porosidad de dicha sílice-alúmina formada tal que:

- i. el volumen V1 de los mesoporos que tienen un diámetro comprendido entre 4 y 15 nm representa el 30 - 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio,
- ii. el volumen V2 de los macroporos que tienen un diámetro superior a 50 nm representa del 23 al 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio.

Dicho catalizador ya es conocido a partir del documento FR 2 887 556 pero por una reacción de hidroisomerización / hidrocrqueo.

De forma preferida, el catalizador de oligomerización está constituido íntegramente por dicha sílice-alúmina y se presenta en forma de extruidos.

De forma sorprendente se ha descubierto que un catalizador que comprende al menos una sílice-alúmina presenta una distribución porosa determinada cuando se moldea, en particular, un volumen macroporoso elevado, es decir, que representa del 23 al 80 % del volumen poroso total, conduce a unos rendimientos catalíticos mejorados en términos de selectividad con respecto a los productos deseados cuando se implementa en un proceso de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que contiene unas moléculas olefínicas con entre 2 y 10 átomos de carbono por molécula, permitiendo dicho proceso la producción de carburante, por ejemplo, la producción de gasolina y/o de queroseno y/o de gasoil. En efecto, las propiedades fisicoquímicas particulares acopladas a las propiedades texturales adaptadas, en particular las propiedades relacionadas con la macroporosidad, del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de dicha invención, conducen a una disminución en las reacciones secundarias descritas anteriormente, y por lo tanto a una mejora en la selectividad con respecto a los productos buscados durante la implementación de dicho catalizador en un proceso de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que contiene unas moléculas olefínicas con entre 2 y 10 átomos de carbono por molécula. Así, la mejora de la difusión intraparticular de los reactivos y de los productos en el seno de al menos la sílice-alúmina presente en el catalizador utilizado en el proceso de oligomerización de la invención se traduce en una mejora de la selectividad con respecto a los oligómeros buscados, los cuales presentan una temperatura de ebullición comprendida generalmente entre 50 y 225 °C. De forma más precisa, el catalizador de oligomerización implementado en el proceso de la invención es más selectivo no solamente con respecto a los productos que tienen una temperatura de ebullición inferior a 155 °C, correspondiente a los productos incorporables en una fracción de gasolina, sino igualmente con respecto a los productos que tienen una temperatura de ebullición comprendida entre 155 y 225 °C, correspondiente a los productos incorporables en una fracción de queroseno. El catalizador de oligomerización implementado en el proceso según la invención favorece la producción de oligómeros que pueden ser fácilmente integrados en una fracción de gasolina y/o de queroseno y/o de gasoil, en detrimento de la producción de productos más pesados no directamente valorizables en las fracciones de gasolina, de queroseno y de gasoil deseadas.

Técnicas de caracterización

El catalizador basado en al menos una sílice-alúmina, utilizado en el proceso de oligomerización de la invención, es caracterizado mediante diversas técnicas de análisis, y particularmente mediante difracción por rayos X a ángulos grandes (DRX), mediante isotermia de adsorción de nitrógeno, mediante intrusión con el porosímetro de mercurio, mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) eventualmente acoplada a un análisis mediante espectrometría de rayos X de selección de energía (EDX), mediante resonancia magnética nuclear de sólidos del

átomo de aluminio (RMN MAS ^{27}Al), mediante espectroscopía infrarroja (IR) y mediante fluorescencia X (FX) o absorción atómica (AA). La densidad del catalizador utilizado en el proceso de la invención se evalúa igualmente.

La técnica de difracción por rayos X a ángulos grandes (valores del ángulo 2θ comprendidos entre 5° y 70°) permite la caracterización de un sólido cristalizado definido por la repetición de un motivo unitario o de una malla elemental a escala molecular. En la siguiente exposición, el análisis por rayos X se realiza sobre el polvo en un difractómetro que opera en reflexión y está equipado con un monocromador trasero que utiliza la radiación del cobre (longitud de onda de $1,5406 \text{ \AA}$). Los picos observados habitualmente en los difractogramas correspondientes a un valor dado del ángulo 2θ están asociados a unas distancias inter-reticulares $d_{(hkl)}$ características de la(s) simetría(s) estructural(es) del catalizador (siendo (hkl) los índices de Miller de red recíproca) por la relación de Bragg: $2 d_{(hkl)} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$. Esta indexación permite por tanto la determinación de los parámetros de malla (abc) de la red directa. Por ejemplo y de forma ventajosa en el marco de la invención, los 2 picos más intensos presentes en el difractograma del catalizador de oligomerización utilizado para la implementación del proceso de la invención están situados en una posición correspondiente a una d comprendida entre $1,39 \text{ \AA}$ y $1,40 \text{ \AA}$ y una d comprendida entre $1,97 \text{ \AA}$ y $2,00 \text{ \AA}$. Estos picos están asociados con la presencia de alúmina gamma en la sílice-alúmina comprendida en el catalizador de oligomerización. Por alúmina gamma se entiende en el siguiente texto, entre otros y por ejemplo, una alúmina comprendida en el grupo compuesto por las alúminas gamma cúbica, gamma pseudocúbica, gamma tetragonal, gamma mala o poco cristalizada, gamma de gran superficie, gamma de poca superficie, gamma procedente de boehmita tosca, gamma procedente de boehmita cristalizada, gamma procedente de boehmita poco o mal cristalizada, gamma procedente de una mezcla de boehmita cristalizada y de un gel amorfo, gamma procedente de un gel amorfo, gamma en evolución hacia delta. Para las posiciones de los picos de difracción de las eta, delta y theta, es posible referirse al artículo de B. C. Lippens, J. J. Steggerda, en "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", E. G. Linsen (Ed.), Academic Press, London, 1970, 171. Para el catalizador utilizado en el proceso según la invención, el diagrama de difracción por rayos X pone en evidencia un gran pico característico de la presencia de sílice amorfa. Por otro lado, en el conjunto del siguiente texto, la fracción aluminica del catalizador de oligomerización puede contener una fracción amorfa difícilmente detectable mediante las técnicas de DRX. Por lo tanto, se sobreentenderá en lo sucesivo que la fracción aluminica puede contener una fracción amorfa o mal cristalizada.

El análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno correspondiente a la adsorción física de las moléculas de nitrógeno en la porosidad de catalizador a través de un aumento progresivo de la presión a una temperatura constante informa sobre las características texturales (diámetro de poro, tipo de porosidad, superficie específica) particulares del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso según la invención. En particular, permite acceder a la superficie específica y a la distribución mesoporosa de dicho catalizador. Por superficie específica se entiende la superficie específica B.E.T. (S_{BET} en m^2/g) determinada mediante adsorción de nitrógeno según la norma ASTM D 3663-78 establecida a partir del método de 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 desde $1,5 \text{ nm}$ hasta 50 nm está determinada por el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno según el modelo de BJH se describe en la publicación "The Journal of American Society", 1951, 73, 373, escrita por E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Halenda. En la siguiente exposición, el "volumen de adsorción de nitrógeno del catalizador" se corresponde con el volumen medido para $P / P_0 = 0,99$, presión para la cual se admite que el nitrógeno ha rellenado todos los poros.

En la siguiente exposición, el "volumen de mercurio del catalizador" se corresponde con el volumen medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio según la norma ASTM D4284-83 a una presión máxima de 4.000 bar , utilizando una tensión superficial de 484 dinas/cm y un ángulo de contacto para el catalizador de oligomerización que comprende al menos una sílice-alúmina amorfa de 140° . El diámetro medio de mercurio se define como un diámetro tal que todos los poros con un tamaño inferior a ese diámetro constituyen el 50 % del volumen poroso (V_{Hg}), en un intervalo comprendido entre $3,6 \text{ nm}$ y 100 nm . El ángulo de contacto se ha tomado igual a 140° , siguiendo las recomendaciones de la obra "Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation", 1050, de J. Charpin y B. Rasneur. Con el fin de obtener una mejor precisión, el valor del volumen de mercurio en ml/g proporcionado en el siguiente texto se corresponde con el 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 bar , es decir, $0,2 \text{ MPa}$). Con el fin de caracterizar mejor la distribución porosa, se han definido los siguientes criterios de distribución porosa en mercurio: el volumen V_1 , que es el volumen correspondiente a los poros que presentan un diámetro comprendido en el intervalo de entre 4 nm y 15 nm , el volumen V_2 que es el volumen de los macroporos con un diámetro superior a 50 nm , y el volumen V_3 que es el volumen de los poros con un diámetro superior a 25 nm .

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) es asimismo una técnica ampliamente utilizada para la caracterización del catalizador de oligomerización que comprende al menos una sílice-alúmina utilizado en el proceso de oligomerización según la invención. Esta 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 un máximo de $0,2 \text{ nm}$. 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 de EDX debe permitir la detección de los elementos ligeros. La asociación de estos dos aparatos, MET y

EDX, permite combinar las imágenes y el análisis químico local con una buena resolución espacial. Para este tipo de análisis, las muestras se muelen finamente en seco con un mortero. El polvo se incluye a continuación en resina para realizar unos cortes ultrafinos con un espesor de aproximadamente 70 nm. Estos cortes se recogen sobre rejillas de cobre recubiertas con una película de carbono amorfo con oquedades, que sirve de soporte. A continuación se introducen en el microscopio para la observación y el análisis en un vacío secundario. En las imágenes se distinguen fácilmente las zonas de muestra de las zonas de resina. A continuación se realiza un cierto número de análisis, 10 como mínimo, preferiblemente entre 15 y 30, en diferentes zonas de la muestra. El tamaño del haz electrónico 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, de forma aún más preferida de 10, 5, 2 o 1 nm de diámetro. En modo de barrido, la zona analizada será función del tamaño de la zona barrida y ya no del tamaño del haz, generalmente reducido. El tratamiento semicuantitativo de los espectros de rayos X recogidos con ayuda del espectrómetro EDX permite la obtención de la concentración relativa de los elementos Al y Si (en % atómico) y la proporción atómica de Si / Al para cada una de las zonas analizadas. También puede calcularse entonces la media Si / Al_m y la desviación típica σ de este conjunto de medidas.

El catalizador de oligomerización que comprende al menos una sílice-alúmina utilizado en el proceso de la invención ha sido analizado mediante una RMN MAS de sólidos de ²⁷Al con un espectrómetro de la marca Brüker de tipo MSL 400, con una 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 indican a continuación:

- entre 100 y 40 ppm, átomos de aluminio de tipo tetracoordinado, denominados Al_{IV},
- entre 40 y 20 ppm, átomos de aluminio de tipo pentacoordinado, denominados Al_V,
- entre 20 y - 100 ppm, átomos de aluminio de tipo hexacoordinado, denominados Al_{VI}.

El átomo de aluminio es un núcleo cuádrupolar. En ciertas condiciones de análisis (campo de radiofrecuencia baja: 30 kHz, ángulo de impulsión bajo: $\pi/2$ y muestra saturada de agua), la técnica de RMN de rotación de 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 desplazamiento químico del espectro está fijado con respecto a una solución 1 M de nitrato de aluminio. La señal del aluminio está en cero ppm. Se ha elegido la integración de las señales entre 100 y 20 ppm para los Al_{IV} y Al_V, lo que se corresponde con un área de 1, y entre 20 y -100 ppm para el Al_{VI}, lo que se corresponde con un área de 2. En la siguiente exposición de la invención, se entiende por proporción entre los Al_{VI} octaédricos la siguiente proporción: área 2 / (área 1 + área 2).

La acidez del catalizador de oligomerización se mide mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros de IR son registrados con 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 comprime en forma de una pastilla autosoportada y se coloca en una célula de análisis *in situ* (desde 25 hasta 550 °C, horno descentrado de haz de IR, vacío secundario de 10⁻⁶ mbar). El diámetro de la pastilla es de 16 mm. La muestra se trata previamente de la siguiente forma con el fin de eliminar el agua fisisorbida y para deshidroxilar parcialmente la superficie del catalizador, para tener una imagen representativa de la acidez del catalizador en funcionamiento:

- ascenso en la temperatura desde 25 hasta 300 °C en 3 horas,
- meseta de 10 horas a 300 °C,
- descenso de la temperatura desde 300 hasta 25 °C en 3 horas.

La sonda básica (piridina) se adsorbe a continuación a una presión saturante a 25 °C y después se termodesorbe según las siguientes mesetas:

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

Se registra un espectro a 25 °C con el fin del pretratamiento, y en cada meseta de desorción en modo de transmisión con un tiempo de acumulación de 100 s. Los espectros se llevan a isomasa (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 incluido cualquier saliente. El número de sitios ácidos de Brønsted es proporcional a la superficie del pico cuyo máximo se sitúa hacia 1545 cm⁻¹. La proporción entre el número de sitios ácidos de Brønsted / número de sitios ácidos de Lewis (B / L) se estima igual a la proporción entre las superficies de los dos picos descritos más arriba. Generalmente se utiliza la superficie de los picos a 25 °C. Esta proporción B / L se calcula, de forma general, a partir del espectro registrado a 25 °C después de la adsorción de la piridina y de la meseta de 2 h en un vacío secundario.

La composición global del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de la invención, y en particular el contenido en el elemento sodio, puede determinarse mediante fluorescencia X (FX) en dicho catalizador en estado pulverulento, o mediante absorción atómica (AA) después del ataque ácido de dicho catalizador.

La densidad de llenado en estado comprimido (DRT) se mide como se describe en la obra "Applied Heterogeneous Catalysis" de J. F. El 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, 167. Se rellena un cilindro graduado, con un tamaño aceptable, mediante adiciones sucesivas, y entre cada dos adiciones sucesivas el catalizador se comprime agitando el cilindro hasta alcanzar un volumen constante. Esta medida se realiza generalmente sobre 1.000 cm³ de catalizador comprimido en un cilindro cuya proporción entre altura y diámetro está próxima a 5:1. Esta medida puede realizarse, de forma preferida, con unos aparatos automatizados tales como Autotap® comercializado por Quantachrome®.

Descripción detallada de la invención

En el siguiente texto, se entiende por oligomerización cualquier reacción de adición de una olefina sobre otra olefina.

La presente invención tiene por objeto un proceso de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica que consiste en poner en contacto dicha carga con al menos un catalizador que comprende al menos una sílice-alúmina, estando comprendido el contenido en masa de sílice en dicho catalizador entre el 5 y el 95 % en peso, y siendo la porosidad de dicha sílice-alúmina formada tal que:

- i) el volumen V1 de los mesoporos que tienen un diámetro comprendido entre 4 y 15 nm representa del 30 al 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio,
- ii) el volumen V2 de los macroporos que tienen un diámetro superior a 50 nm representa del 23 al 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio.

Catalizador utilizado en el proceso de oligomerización según la invención

El catalizador utilizado en el proceso de oligomerización según la presente invención es un catalizador no zeolítico que comprende al menos una sílice-alúmina, es decir, que comprende sílice y alúmina.

De acuerdo con la invención, el catalizador de oligomerización presenta un contenido en masa de sílice comprendido entre el 5 y el 95 % en peso, preferiblemente entre el 18 y el 60 % en peso, de forma más preferida entre el 18 y el 40 % en peso y de forma aún más preferida entre el 25 y el 40 % en peso. Como consecuencia, la proporción molar de Si / Al en el catalizador de oligomerización utilizado en el proceso según la invención está comprendida entre 0,044 y 17, preferiblemente entre 0,185 y 1,27, de forma más preferida entre 0,185 y 0,56 y de forma aún más preferida entre 0,28 y 0,56.

De acuerdo con la invención, la sílice-alúmina moldeada presenta una distribución porosa tal que:

- i. el volumen V1 de los mesoporos que tienen un diámetro comprendido entre 4 y 15 nm representa del 30 al 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio,
- ii. el volumen V2 de los macroporos que tienen un diámetro superior a 50 nm representa del 23 al 80 % del volumen poroso total, preferiblemente del 35 al 80 % de dicho volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio.

De forma ventajosa, la sílice-alúmina moldeada presenta un volumen V3 de los poros que tienen un diámetro superior a 25 nm comprendido entre el 20 y el 80 % del volumen poroso total, preferiblemente entre el 25 % y el 60 % del volumen poroso total y de forma aún más preferida entre el 30 y el 50 % del volumen poroso total, medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio.

Dicha sílice-alúmina moldeada, comprendida en el catalizador utilizado en el proceso de oligomerización según la invención, es una sílice-alúmina macroporosa. El moldeado de dicha sílice-alúmina se describe más adelante en la presente descripción. De forma preferida, dicha sílice-alúmina se moldea en forma de extruidos.

La sílice-alúmina moldeada presenta un volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio comprendido entre 0,45 y 0,96 ml/g. El diámetro medio de los poros de la sílice-alúmina moldeada, obtenida mediante la intrusión con el porosímetro de mercurio, está comprendido en un intervalo de 2 a 15 nm, preferiblemente en un intervalo de 4 a 12 nm y de forma aún más preferida en un intervalo de 5 a 12 nm. La sílice-alúmina moldeada presenta un volumen poroso total medido mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno comprendido entre 0,45 y 0,96 ml/g.

Según la invención, la sílice-alúmina presente en el catalizador de oligomerización presenta un contenido en impurezas catiónicas preferiblemente inferior al 0,1 % en peso, de forma más preferida inferior al 0,05 % en peso, y de forma aún más preferida inferior al 0,025 % en peso. Se entiende por contenido en impurezas catiónicas el

contenido total en alcalinos, en particular en sodio. Dicha sílice-alúmina presenta un contenido en impurezas aniónicas preferiblemente inferior al 1 % en peso, de forma más preferida inferior al 0,5 % en peso, y de forma aún más preferida inferior al 0,1 % en peso. Las impurezas aniónicas presentes en dicho catalizador de oligomerización son particularmente halógenos, en particular cloruros, así como sulfatos y nitratos.

5 Según la invención, la sílice-alúmina moldeada presente en el catalizador de oligomerización presenta una superficie específica BET comprendida entre 100 y 550 m²/g, preferiblemente comprendida entre 150 y 500 m²/g, de forma preferida comprendida entre 150 y 350 m²/g y de forma aún más preferida comprendida entre 170 y 310 m²/g.

10 Según la invención, el diagrama de difracción X del catalizador de oligomerización contiene ventajosamente al menos las líneas principales características de al menos una de las alúminas de transición comprendidas en el grupo compuesto por las alúminas alpha, rho, khi, kappa, eta, gamma, theta y delta, y de forma preferida al menos las líneas principales características de al menos una de las alúminas de transición comprendidas en el grupo compuesto por alúmina gamma, eta, theta y delta, y de forma más preferida al menos las líneas principales características de la alúmina gamma o eta, y de forma aún más preferida el diagrama contiene los picos con una d comprendida entre 1,39 y 1,40 Å y con una d comprendida entre 1,97 Å y 2,00 Å. El difractograma del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso según la invención, obtenido mediante difracción por rayos X, se corresponde con una mezcla de sílice y de alúmina con una cierta evolución entre la alúmina, preferiblemente la alúmina gamma y la sílice en función del contenido en SiO₂ de las muestras. De forma más precisa, el análisis mediante difracción por rayos X demuestra el aumento del carácter amorfo a los rayos X, que se acentúa al aumentar el contenido en sílice en comparación con la alúmina, preferiblemente la alúmina gamma.

La densidad de llenado en estado comprimido del catalizador de oligomerización es superior a 0,40 g/cm³, de forma preferida superior a 0,45 g/cm³, de forma muy preferida superior a 0,50 g/cm³.

25 La sílice-alúmina moldeada, comprendida en el catalizador utilizado en el proceso según la invención, es preferiblemente una sílice-alúmina homogénea a una escala micrométrica, es decir, que a la escala micrométrica no se distingue ninguna separación de fases entre la fracción de aluminio y la fracción de sílice presentes en la sílice-alúmina. La sílice-alúmina moldeada, presente en el catalizador utilizado en el proceso según la invención, es preferiblemente una sílice-alúmina heterogénea a una escala nanométrica, es decir, que a la escala nanométrica se distingue una separación de fases entre la fracción de aluminio y la fracción de sílice presentes en la sílice-alúmina. La homogeneidad a escala micrométrica y la heterogeneidad a escala nanométrica se analizan preferiblemente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

35 En un modo de realización del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de la invención, dicho catalizador contiene al menos dos zonas silico-alumínicas, teniendo dichas zonas unas proporciones molares de Si / Al inferiores o superiores a la proporción molar de Si / Al global determinada mediante fluorescencia X. Así un catalizador con una proporción molar de Si / Al global igual a 0,5 comprende, por ejemplo, dos zonas silico-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 mediante MET comprendida entre 0,5 y 17.

40 En otro modo de realización del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de la invención, dicho catalizador contiene una única zona silico-alumínica, teniendo dicha zona una proporción molar de Si / Al igual a la proporción molar de Si / Al global determinada mediante fluorescencia X y superior a 0,044 e inferior a 17.

45 Según la invención, dicho catalizador utilizado en el proceso de oligomerización de la invención está constituido preferiblemente íntegramente por dicha sílice-alúmina; está desprovisto de cualquier otro elemento. La sílice-alúmina moldeada, que presenta las características en términos de volúmenes porosos V1, V2 y ventajosamente V3 tales como las definidas más arriba en la presente descripción, constituye por tanto el catalizador de oligomerización.

50 No obstante, el catalizador de oligomerización utilizado en el proceso según la invención puede comprender ventajosamente un ligante. Por ejemplo, dicho ligante se elige de entre el grupo formado por sílice, alúmina, arcillas, óxido de titanio, óxido de circonio, y cualquier mezcla de los ligantes mencionados anteriormente. Los ligantes preferidos son la sílice y la alúmina, y de forma aún más preferida la alúmina en todas sus formas conocidas por el experto en la materia, por ejemplo, la alúmina gamma. El contenido ponderal en ligante en el catalizador está comprendido entre el 1 y el 40 % y de forma aún más preferida entre el 5 % y el 20 %. Según la invención, la sílice-alúmina moldeada con un ligante, preferiblemente con una sílice o una alúmina, constituye por tanto el catalizador de oligomerización y presenta las características en términos de volúmenes porosos V1, V2 y ventajosamente V3 tales como las definidas más arriba en la presente descripción.

60 Los espectros de RMN MAS de sólido de ²⁷Al del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de la invención muestran dos macizos de picos distintos. Un primer tipo de aluminio cuyo máximo resuena hacia las 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 las 60 ppm se extiende entre 20 y 110 ppm. Este macizo puede ser descompuesto en al menos dos especies. La especie predominante de este macizo correspondería a los átomos de Al_{IV} (tetraédrico). Para el catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de oligomerización de la presente invención, la proporción de los Al_{VI} octaédricos es ventajosamente

superior al 50 % molar, de forma preferida superior al 60 % molar y de forma aún más preferida superior al 70 % molar.

La acidez del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso según la invención se mide ventajosamente mediante un seguimiento por IR de la termodesorción de piridina. Generalmente, la proporción B / L, tal como se ha descrito más arriba la presente descripción, del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso según la invención está comprendida entre 0,05 y 1, de forma preferida entre 0,05 y 0,7, de forma muy preferida entre 0,05 y 0,5.

El catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de la invención puede contener eventualmente al menos un elemento metálico elegido de entre los metales de los grupos IVB, VB, VIB y VIII y sus mezclas. De entre los metales del grupo IVB, pueden estar presentes en el catalizador el titanio, el circonio y/o el hafnio. De entre los metales del grupo VB, pueden estar presentes en el catalizador el vanadio, el niobio y/o el tantalio. De entre los metales del grupo VIB, pueden estar presentes en el catalizador el cromo, el molibdeno y/o el wolframio. De entre los metales del grupo VIII, se prefieren los metales pertenecientes a la primera línea de los metales del grupo VIII, a saber, el hierro, el cobalto y el níquel. El contenido en estos metales puede ser de hasta el 10 % en peso del catalizador final. El catalizador puede contener eventualmente igualmente silicio como elemento dopante, depositado sobre la sílice-alúmina.

Preparación del catalizador utilizado en el proceso de oligomerización según la invención

Cualquier proceso de síntesis de sílice-alúmina conocido por el experto en la materia que conduce a una sílice-alúmina homogénea a escala micrométrica y en la que las impurezas catiónicas pueden llevarse hasta menos del 0,1 % en peso y las impurezas aniónicas pueden llevarse hasta menos del 1 % en peso y que presenta una distribución porosa en términos de volúmenes porosos V1, V2 y ventajosamente V3 tal como la definida más arriba en la presente descripción, es conveniente para la preparación del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de la invención. Un proceso de síntesis preferido consiste en proceder a la mezcla de un compuesto de aluminio con un compuesto de ácido silícico en un medio acuoso, y después secar y calcinar el producto obtenido. De forma preferida, se utilizan alcoholatos de aluminio como precursores aluminicos, y ácido ortosilícico, ventajosamente purificado mediante intercambiadores de iones, como precursor silícico. El proceso de preparación de la sílice-alúmina presente en el catalizador de oligomerización comprende la hidrólisis del alcoholato de aluminio con agua, ventajosamente purificada mediante intercambiadores de iones, y la adición simultánea o posterior de ácido ortosilícico, ventajosamente purificado mediante intercambiadores de iones. Más preferiblemente, los alcoholatos de aluminio son hidrolizados con agua purificada mediante intercambiadores de iones, mientras que el ácido ortosilícico purificado mediante intercambiadores de iones se añade preferiblemente simultáneamente en una cantidad del 0,1 al 15 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso, en agua de hidrólisis, o bien la mezcla de alúmina / agua obtenida después de la hidrólisis con agua purificada mediante intercambiadores de iones, se mezcla con la solución de ácido ortosilícico purificado mediante intercambiadores de iones en una concentración del 0,1 al 15 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso. La adición del ácido ortosilícico a la mezcla de alúmina / agua puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un reactor con agitación.

Siguiendo un modo de realización particular del proceso de preparación de la sílice-alúmina, se añade conjuntamente con la solución de ácido ortosilícico, o después de la adición de ésta, una proporción menor de al menos un elemento estabilizante elegido de entre el grupo formado por circonio y titanio. El elemento estabilizante se añade preferiblemente en forma de una sal soluble.

Al finalizar esta preparación, la sílice-alúmina se obtiene en forma de un polvo, el cual se moldea a continuación como se describe posteriormente. La obtención de dicho polvo puede realizarse mediante precipitación / gelificación y filtración, mediante la atomización de una suspensión y mediante cualquier otro método bien conocido por el experto en la materia.

Moldeo del catalizador de oligomerización

El catalizador de oligomerización utilizado en el proceso según la invención se presenta en forma de esferas, de pastillas o de extruidos, preferiblemente de extruidos. De forma muy ventajosa, dicho catalizador de oligomerización se presenta en forma de extruidos con un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm, y más particularmente entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que pueden estar huecas o no), cilíndricas retorcidas, multilobuladas (2, 3, 4 o 5 lóbulos por ejemplo). Los extruidos pueden igualmente estar en forma de anillos. Las formas cilíndricas y multilobuladas se utilizan de forma preferida, pero puede utilizarse cualquier otra forma.

El catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de la invención se obtiene mediante el moldeo de al menos dicha sílice-alúmina presente en dicho catalizador mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia. El moldeo puede llevarse a cabo, por ejemplo, por extrusión, por grageado, por pastillado, por secado, por atomización, por el método de la coagulación en gota (*oil-drop*), por granulación en plato giratorio o mediante cualquier otro método bien conocido por el experto en la materia. El moldeo se lleva a cabo en presencia de los diferentes constituyentes del catalizador.

De forma más precisa, cuando el catalizador se presenta en forma de extruidos, se puede añadir o eliminar el agua para ajustar la viscosidad de la pasta que se va a extruir. Esta etapa puede realizarse en cualquier estadio de la etapa de mezcla de la sílice-alúmina. Para ajustar el contenido en materia sólida de la pasta que se va a extruir con el fin de hacerla extruible, se puede añadir igualmente un compuesto mayoritariamente sólido, y preferiblemente un óxido o un hidrato. De forma preferida se utilizará un hidrato y de forma aún más preferida un hidrato de aluminio. La pérdida por calcinación de este hidrato es superior al 15 %.

La mezcla se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un ácido. El contenido en ácido añadido a la mezcla antes del moldeo es inferior al 30 %, preferiblemente está comprendido entre el 0,5 y el 20 % en peso de la masa anhidra en sílice-alúmina implicada la síntesis. La extrusión puede realizarse mediante cualquier herramienta convencional, disponible comercialmente. La pasta obtenida tras la mezcla se extruye a través de un troquel, por ejemplo, con la ayuda de un pistón o de una extrusora de husillo simple o doble. Esta etapa de extrusión puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido por el experto en la materia. Los extruidos del catalizador de oligomerización utilizado en el proceso de la invención tienen generalmente una resistencia a la ruptura de al menos 70 N/cm y de forma preferida es superior o igual a 100 N/cm. De forma preferida, los extruidos están constituidos íntegramente por sílice-alúmina y presentan las características en términos de volúmenes porosos V1, V2 y ventajosamente V3 tales como las definidas más arriba en la presente descripción.

Por otro lado, dicho catalizador de oligomerización implementado en el proceso según la presente invención puede haber sido tratado, tal y como conoce bien el experto en la materia, con aditivos para facilitar el moldeo y/o para mejorar las propiedades mecánicas finales dicho catalizador basado en sílice-alúmina. Como ejemplo de aditivos se pueden mencionar particularmente la celulosa, la carboximetil celulosa, la carboxietil celulosa, las gomas xantánicas, los agentes tensioactivos, los agentes floculantes como las poliacrilamidas, el negro de carbón, los almidones, el ácido esteárico, el alcohol poliacrílico, el alcohol polivinílico, los biopolímeros, la glucosa, los polietilenglicoles, etc.

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

Secado y calcinación del catalizador de oligomerización

Para la preparación del catalizador de oligomerización, se realizan una o varias etapas de secado y una o varias etapas de calcinación durante la implementación del proceso de preparación del catalizador de oligomerización.

El secado se efectúa mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia. De forma preferida, el secado se efectúa a una temperatura comprendida entre 80 y 600 °C, preferiblemente entre 300 y 600 °C.

Para obtener el catalizador utilizado en el proceso de oligomerización de la presente invención, es preferible calcinar preferiblemente en presencia de oxígeno molecular, por ejemplo, efectuando un barrido del aire, a una temperatura inferior o igual a 1.100 °C. Al menos una calcinación puede realizarse después de una cualquiera de las etapas de preparación. Este tratamiento, por ejemplo, puede realizarse en lecho cruzado, en lecho lechado o en una atmósfera estática. Por ejemplo, el horno utilizado puede ser un horno rotativo giratorio o puede ser un horno vertical de 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 1.100 °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 bajo una presión parcial de amoníaco.

Según un modo de realización muy preferido del proceso de preparación del catalizador de oligomerización, se procede inicialmente a la obtención del sólido constituido por al menos dicha sílice-alúmina según un proceso que utiliza alcoholatos de aluminio y ácido ortosilícico, tal como el descrito más arriba en la presente descripción. Después, dichos sólido se moldean forma de extruidos de la forma descrita más arriba. A continuación, dichos extruidos se secan y se calcinan.

Tratamientos posteriores a la síntesis implementados sobre el catalizador moldeado y calcinado

Los tratamientos posteriores a la síntesis pueden llevarse a cabo para mejorar las propiedades del catalizador, particularmente su homogeneidad a escala micrométrica, tal como se ha definido anteriormente.

Según un modo de realización preferido, el tratamiento posterior la síntesis es un tratamiento hidrotérmico. El tratamiento hidrotérmico se efectúa mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Por tratamiento hidrotérmico se entiende poner en contacto el catalizador de oligomerización con agua en fase de vapor o en fase líquida. Por tratamiento hidrotérmico, se puede entender particularmente una maduración, un *steaming* (tratamiento con vapor), un tratamiento con autoclave, una calcinación en aire húmedo, una rehidratación. Sin que esto reduzca el ámbito de la invención, dicho tratamiento tiene por objeto movilizar el componente silícico. La maduración tiene lugar ventajosamente antes o después del moldeo.

Según un modo preferido de implementación del tratamiento hidrotérmico, se procede mediante un *steaming* (tratamiento con vapor) en un horno en presencia de vapor de agua. La temperatura durante el *steaming* (tratamiento con vapor) puede estar comprendida entre 600 y 1.100 °C y preferiblemente es superior a 700 °C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 3 horas. El contenido en vapor de agua es superior a 20 g de agua por kg de aire seco, y preferiblemente superior a 40 g de agua por kg de aire seco, y de forma preferida superior a 100 g de agua por kg de aire seco. Dicho tratamiento puede, dado el caso, sustituir totalmente o parcialmente al tratamiento de calcinación.

El catalizador también puede someterse ventajosamente a un tratamiento hidrotérmico en una atmósfera confinada. Se entiende por tratamiento hidrotérmico en una atmósfera confinada un tratamiento del catalizador mediante el paso por el autoclave en presencia de agua a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

En el transcurso de este tratamiento hidrotérmico, se puede tratar de diferentes formas el catalizador que comprende dicha sílice-alúmina. Así, se puede impregnar el catalizador con una solución ácida, básica o neutra, previamente a su paso por el autoclave, realizándose el tratamiento con el autoclave del catalizador bien en fase de vapor o bien en fase líquida, pudiendo ser esta fase de vapor o líquida del autoclave ácida, básica o neutra. Esta impregnación previa al tratamiento en el autoclave puede realizarse en seco o mediante la inmersión del catalizador en una solución acuosa ácida, básica o neutra. Por impregnación en seco se entiende poner en contacto el catalizador con un volumen de solución inferior o igual al volumen poroso total de la sílice-alúmina tratada. Preferiblemente, la impregnación se realiza en seco.

El autoclave es preferiblemente un autoclave de bandeja rotatoria, tal como el definido en la solicitud de patente EP-A-0 387 109.

La temperatura durante el tratamiento en el autoclave puede estar comprendida entre 100 y 250 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 3 horas.

Proceso de oligomerización según la invención

El proceso según la invención es un proceso de oligomerización de olefinas que permite la producción de carburante, por ejemplo, la producción de gasolina y/o de queroseno y/o de gasoil, a partir de una carga hidrocarbonada olefínica ligera que contiene entre 2 y 10 átomos de carbono por molécula, preferiblemente entre 2 y 8 átomos de carbono por molécula, y en particular a partir de una carga hidrocarbonada olefínica ligera que contiene una importante proporción de propileno y/o de butenos y/o de pentenos mediante la utilización de un catalizador de oligomerización que comprende al menos una sílice-alúmina, la cual presenta, después de su moldeo, las características en términos de volúmenes porosos V1, V2 y ventajosamente V3 tales como las definidas más arriba en la presente descripción.

La carga hidrocarbonada olefínica empleada en el proceso de oligomerización según la invención contiene entre el 20 % y el 100 % en peso, y preferiblemente entre el 25 % y el 80 % en peso de olefinas. Las olefinas presentes en la carga hidrocarbonada olefínica pueden proceder, por ejemplo, de una unidad de craqueo catalítico y/o de una unidad de vapo craqueo 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.

Carga que interviene en el proceso de oligomerización según la invención

La carga hidrocarbonada olefínica enviada al reactor de oligomerización utilizado para la implementación del proceso de oligomerización de la invención, que contiene dicho catalizador basado en al menos dicha sílice-alúmina, está preferiblemente desprovista de impurezas, tales como, por ejemplo, agua, derivados azufrados, derivados nitrogenados básicos, antes de ser introducida en el reactor de oligomerización.

La carga hidrocarbonada olefínica puede ser una fracción C4 olefínica, que comprende habitualmente más del 90 % en peso de isobutano, de n-butano, de 1-buteno, de 2-butenos, de isobuteno y eventualmente una pequeña cantidad de butadieno. El butadieno generalmente se elimina antes de la oligomerización mediante un proceso de hidrogenación selectiva.

La carga hidrocarbonada olefínica puede ser igualmente una fracción C3 - C4 olefínica. La composición de la fracción C3 - C4 olefínica es muy variable dependiendo de su procedencia. Puede comprender entre aproximadamente el 20 y el 50 % en peso de propileno y de propano, entre aproximadamente el 50 y el 80 % en peso de isobutano, de n-butano, de 1-buteno, de 2-butenos, de isobuteno, y eventualmente una pequeña cantidad de butadieno. El butadieno generalmente se elimina antes de la oligomerización mediante un proceso de hidrogenación selectiva.

La carga hidrocarbonada olefínica puede ser incluso una fracción C3 olefínica. Habitualmente comprende al menos el 90 % en peso de propileno y de propano.

La carga hidrocarbonada olefínica puede ser también una fracción C5 olefínica. La composición de la fracción C5 olefínica es muy variable dependiendo de su procedencia. Comprende ventajosamente entre el 30 y el 80 % en peso de C5 olefínica, entre el 1 y el 20 % en peso de C6 olefínica y entre el 1 y el 20 % en peso de C4 olefínica.

La carga hidrocarbonada olefínica puede ser también una fracción que contiene olefinas con más de cuatro átomos de carbono, denominada fracción C4+. La composición de la fracción C4+ olefínica es muy variable dependiendo de su procedencia. Comprende ventajosamente entre el 30 y el 80 % en peso de C4+ olefínica.

Según la invención, la exotermia de la reacción de oligomerización puede gestionarse mediante el reciclado 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 la dilución de la carga mediante la adición de las 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, y/o mediante el reciclado de una parte de los oligómeros formados.

En todos los casos de los procesos que conducen a la formación de gasolina y/o de queroseno y/o de gasoil y/o más generalmente de una fracción olefínica con un punto de ebullición que comienza a una temperatura superior a 50 °C, las fracciones olefínicas obtenidas a la salida del proceso pueden estar eventualmente hidrogenadas, parcial o totalmente.

Condiciones operativas del proceso de oligomerización según la invención

Dicho proceso de oligomerización se implementa preferiblemente en las siguientes condiciones operativas: la presión total está comprendida entre 0,1 y 20 MPa y preferiblemente entre 0,2 y 7 MPa, la temperatura está comprendida entre 30 °C y 600 °C y preferiblemente entre 40 °C y 400 °C, la velocidad espacial horaria (VVH) está comprendida entre 0,01 y 100 h⁻¹ y preferiblemente entre 0,05 y 20 h⁻¹.

Según la invención, el proceso de oligomerización corresponde a una adición limitada esencialmente a entre 2 y 10 monómeros o moléculas de base, siendo dichos monómeros olefinas.

Modos de realización del proceso de oligomerización de la invención

Primer modo de realización: oligomerización selectiva

Según dicho primer modo de realización, se pone en contacto una fracción C4 olefínica con el catalizador que comprende dicha sílice-alúmina tal como el descrito en la presente invención, de forma que se limite la conversión global de los n-butenos a menos del 10 % en peso, de forma preferida a menos del 5 % en peso, mientras que se convierte más del 90 % en peso de la cantidad de isobuteno, preferiblemente más del 95 % en peso. El isobuteno se convierte en más del 90 % en peso en dímeros y trímeros. A continuación el efluente de la oligomerización se somete a una destilación de tal forma que una de las fracciones recuperadas (el efluente ligero) contiene más del 90 % en peso de butano, de isobutano y de los butenos que no han reaccionado durante la oligomerización, una parte al menos de esta fracción alimenta 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 una hidrogenación parcial o total.

El modo de realización del proceso de oligomerización descrito anteriormente se corresponde con el modo de realización denominado "de oligomerización selectiva" en el que el isobuteno está mayoritariamente convertido.

De acuerdo con dicho primer modo de realización del proceso de oligomerización de la invención, la reacción de oligomerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30 °C y 300 °C, bajo 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 °C y 160 °C y la presión entre 2 y 7 MPa, de forma que se asegure que la reacción se efectúa en fase líquida, o al menos en una 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.

La tecnología del reactor de oligomerización puede ser un lecho fijo, un lecho fluido o un lecho circulante. La tecnología preferida es una implementación en lecho fijo.

De forma preferida, los oligómeros así obtenidos son reinyectados en un reactor de oligomerización suplementario que contiene, por ejemplo, el catalizador de oligomerización basado en al menos dicha sílice-alúmina tal como la descrita anteriormente, de forma que se aumente la longitud de la cadena de los oligómeros y se alcance así la

fracción de queroseno y/o la fracción de diésel, o más generalmente una fracción olefínica con un punto de ebullición que comience a una temperatura al menos superior a 150 °C.

De forma ventajosa, el efluente ligero de la oligomerización, es decir, la fracción C4, puede ser introducido en un reactor de hidroisomerización para hidroisomerizar una parte del 1-buteno no convertido en 2-buteno, de forma que se aproxime al equilibrio termodinámico. Los otros constituyentes del efluente no son por tanto convertidos de forma significativa durante la etapa de hidroisomerización. La conversión del 1-buteno en 2-buteno es muy útil si la fracción C4 así obtenida a la salida del reactor de hidroisomerización puede ser introducida a continuación en un reactor de alquilación alifático en ácido fluorhídrico, teniendo los productos obtenidos mediante la alquilación del 2-buteno con isobutano un mejor índice de octano que el alquilado obtenido a partir del 1-buteno.

Dada la fuerte exotermia 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, de forma aún más preferida inferior al 15 % en peso, siendo obtenida eventualmente dicha cantidad mediante la dilución de la carga, por ejemplo, con butano o isobutano o con el refinado de la unidad de oligomerización.

Segundo modo de realización

Según dicho segundo modo de realización, se pone en contacto una fracción C4 olefínica o una fracción C3 - C4 olefínica con el catalizador de oligomerización que comprende al menos dicha sílice-alúmina tal como el descrito anteriormente en la presente invención, de forma que una parte de los butenos contenidos en la carga hidrocarbonada sea convertida en dímeros o trímeros, utilizados a continuación como base de gasolina. De acuerdo con dicho segundo modo de realización del proceso de la invención, se convierte menos del 80 % en peso de los butenos, y se convierte al menos el 80 % en peso, preferiblemente al menos el 90 % en peso del isobuteno. Este proceso permite la producción de una cantidad máxima de gasolina minimizando las cantidades formadas de queroseno y de diésel.

En el reactor de oligomerización utilizado para la implementación de dicho segundo modo de realización, la temperatura se sitúa entre 40 °C y 250 °C, preferiblemente entre 50 °C 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 fluido o un lecho circulante. La tecnología preferida implementa un lecho fijo.

Una variante de dicho segundo modo de realización del proceso de la invención consiste en la utilización, como carga, de una carga olefínica en la que el isobuteno ha sido previamente eliminado parcial o totalmente, por ejemplo, mediante la utilización previa a la unidad de oligomerización, de una unidad de eterificación, haciendo reaccionar selectivamente el isobuteno con un alcohol, por ejemplo, metanol o etanol, sin convertir el n-buteno, o bien mediante la utilización previa a la unidad de oligomerización, de una unidad de oligomerización selectiva tal como la descrita más arriba en dicho primer modo de realización. Los oligómeros producidos presentan por tanto menos ramificaciones que los obtenidos mediante el tratamiento de la fracción completa que incluye isobuteno.

Tercer modo de realización

Un tercer modo de realización del proceso según la invención consiste en someter una fracción C4 olefínica, que eventualmente contiene trazas de propileno, a una oligomerización, de tal forma que la mayor parte de los butenos contenidos en la carga se convierta en dímeros o trímeros, utilizados a continuación como base de gasolina. De acuerdo con dicho tercer modo de realización del proceso de la invención, se convierte al menos el 90 % en peso de los 1-buteno, al menos el 80 % en peso de los 2-butenos, al menos el 97 % en peso de isobuteno y al menos el 80 % en peso de propileno. Dicho tercer modo de realización del proceso de la invención permite la producción de una cantidad máxima de gasolina sin fabricar queroseno ni diésel.

La fracción C4 olefínica comprende habitualmente isobutano, n-butano, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno y eventualmente una pequeña cantidad de butadieno. El butadieno generalmente se elimina antes de la oligomerización mediante un proceso de hidrogenación selectiva, para evitar las reacciones de polimerización que volverían al catalizador inactivo.

Dicho proceso implementado de acuerdo con dicho tercer modo de realización comprende las siguientes etapas:

- una primera etapa de oligomerización: se trata una fracción C4 olefínica 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 más del 80 % en peso,
- se envía el efluente de la primera etapa de oligomerización a una columna de fraccionamiento, de forma que se recupere una primera fracción que contiene el isobuteno y los n-butenos no convertidos, y una segunda fracción consistente en el 90 % en peso en 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 son convertidas en gran parte en dímeros y trímeros, es decir, que se convierte al menos el 50 % en peso de los n-butenos, preferiblemente se convierte al menos el 75 % en peso de 1-buteno y al menos el 55 % en peso de 2-buteno y,
- 5 – 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 la separación de la gasolina o del queroseno o del diésel de los compuestos de C4 no convertidos.

10 En los reactores de oligomerización, la temperatura se sitúa entre 40 °C y 250 °C, preferiblemente entre 45 °C 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 fluido o un lecho circulante. Preferiblemente, la tecnología es un lecho fijo.

15 Preferiblemente, en el segundo reactor de oligomerización, las condiciones operativas son más rigurosas que en el primer reactor.

Dicho tercer modo de realización del proceso de la invención puede ser aplicado a una carga C3 - C4 olefínica.

20 *Cuarto modo de realización*

Según dicho cuarto modo de realización, se pone en contacto una fracción C4 olefínica o una fracción C3 - C4 olefínica con el catalizador de oligomerización que comprende dicha sílice-alúmina tal como el descrito en la presente invención, de tal forma que se convierta la mayor parte de los butenos contenidos en la carga, de forma
25 que se obtenga una base de gasolina y una base de queroseno. De acuerdo con dicho cuarto modo de realización del proceso de la invención, se convierte al menos el 90 % en peso de los 1-buteno, al menos el 80 % en peso de los 2-butenos y al menos el 97 % en peso del isobuteno. La fracción C4 olefínica comprende habitualmente esencialmente isobutano, n-butano, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno y eventualmente una pequeña cantidad de butadieno. La fracción C3 - C4 olefínica comprende además propano y propileno en las proporciones indicadas más
30 arriba en la presente descripción.

En el reactor de oligomerización, la temperatura se sitúa entre 60 °C y 250 °C, preferiblemente entre 100 °C 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 fluido o un lecho circulante. Preferiblemente, la
35 tecnología es un lecho fijo.

Quinto modo de realización

40 Según dicho quinto modo de realización, se pone en contacto una fracción C3 olefínica con dicho catalizador de oligomerización que comprende dicha sílice-alúmina tal como el descrito en la presente invención, de tal forma que se convierta la mayor parte del propileno contenido, es decir, que se convierta al menos el 80 % en peso del propileno contenido en la carga, de forma que se forme una base de gasolina y una base de queroseno. La fracción C3 olefínica comprende habitualmente al menos el 90 % en peso de propileno y de propano.

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

Sexto modo de modo de realización

55 Según dicho sexto modo de realización, se pone en contacto una fracción olefínica que contiene las olefinas con más de cuatro átomos de carbono, por ejemplo, una fracción procedente de un proceso de FCC (craqueo catalítico en lecho fluido), con dicho catalizador de oligomerización que comprende dichas sílice-alúmina tal como el descrito en la presente invención, de tal forma que se convierte la mayor parte de las olefinas que contienen al menos 4 átomos de carbono contenidas en la carga, es decir, que se convierte al menos el 70 % en peso de las olefinas
60 contenidas en la carga, de forma que se obtenga una base de gasolina, una base de queroseno o una base de diésel.

La reacción de oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de entre 30 °C y 300 °C, bajo una presión de entre aproximadamente 0,1 y 20 MPa y el volumen de carga hidrocarbonada enviada por volumen de catalizador y por
65 hora se sitúa entre 0,05 y 5 h⁻¹. Preferiblemente la temperatura se sitúa entre 40 °C y 160 °C, y la presión entre 2 y 7

MPa, el volumen de carga hidrocarbonada enviada 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 fluido o un lecho circulante. La tecnología preferida es una implementación en lecho fijo. Igualmente puede utilizarse un modo de transformación que implemente un esquema de reciclado.

5 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar su ámbito.

Ejemplo 1: preparación de un catalizador C1 constituido por una sílice-alúmina SA1 (conforme a la invención).

10 El catalizador C1 se prepara mediante la extrusión de una sílice alúmina SA1 sin ligante. En este ejemplo, el catalizador C1 se confunde por tanto con la sílice-alúmina SA1 moldeada. El catalizador C1 tiene una composición química en peso de un 71 % de Al₂O₃ y un 29 % de SiO₂.

15 Se hidroliza de forma continua en un reactor agitado, a 90 °C durante 45 minutos, 45,0 g hexanolato de aluminio por medio de 45,5 g de agua desmineralizada. A continuación se mezcla la suspensión acuosa de alúmina que se separa de los alcoholes con ácido ortosilícico desmineralizado en un intercambiador de iones, en una cantidad total del 8,9 % en peso. A continuación la suspensión obtenida se seca clásicamente con la ayuda de un atomizador de forma convencional a una temperatura de entre 300 °C y 600 °C y se obtiene así la sílice-alúmina SA1. El polvo así preparado se moldea en un brazo en Z en presencia de un 3 % en peso de ácido nítrico con respecto al producto anhidro. La extrusión se lleva a cabo mediante el paso de la pasta a través de un troquel provisto de orificios con un diámetro igual a 2,5 mm. Los extruidos del catalizador C1 así obtenido se secan a 150 °C, y después se calcinan a 550 °C. Las proporciones de Si / Al medidas mediante análisis por FX y MET acoplada a EDX del catalizador C1 son respectivamente de 0,35 y 0,33. Los contenidos en sodio y en cloro del catalizador C1 son respectivamente del 0,01 % y del 0,02 % en peso. Los extruidos son cilíndricos, con un diámetro igual a 1,6 mm. La superficie específica del catalizador C1 es de 307 m²/g. El volumen poroso total de catalizador C1, medido mediante isoterma de adsorción de nitrógeno, es igual a 0,59 ml/g. Su volumen poroso total, medido mediante el porosímetro de mercurio, es igual a 0,78 ml/g. El diámetro medio de los poros del catalizador C1, determinado a partir de la porosimetría de mercurio, es de 7,6 nm. El volumen V1 de los mesoporos con un diámetro comprendido entre 4 y 15 nm es de 0,40 ml/g, y este volumen representa aproximadamente el 51 % del volumen poroso total. El volumen V2 de los macroporos del catalizador, cuyo diámetro es mayor de 50 nm, es de 0,32 cm³/g y representa aproximadamente el 41 % del volumen poroso total. El volumen V3 de los poros de catalizador, cuyo diámetro es mayor de 25 nm, es de 0,35 ml/g y representa aproximadamente el 45 % del volumen poroso total. La DRT del catalizador es de 0,50 g/cm³. La proporción B / L tiene un valor del orden de 0,1.

35 Ejemplo 2: preparación y moldeo de un catalizador C2 constituido por una sílice-alúmina SA2 (no conforme a la invención).

El catalizador C2 se prepara mediante la extrusión de una sílice-alúmina SA2 con boehmita. La composición química en peso del catalizador C2 es de un 71 % de Al₂O₃ y un 29 % de SiO₂.

40 Se introduce una solución acuosa de sulfato de aluminio (6,1 % en peso en aluminio) y una solución acuosa a base de silicato de sodio (10,2 % en peso en silicio) y de sosa (9,7 % en peso), mantenidas a una temperatura de 30 °C, en un reactor que contiene 1,21 de agua desmineralizada calentada a 30 °C. El pH del conjunto de la solución durante la adición en el reactor se mantiene en 8 gracias a una solución de ácido sulfúrico. La suspensión así obtenida se filtra. La sílice-alúmina SA2 resultante tiene una composición química en peso de un 30 % de Al₂O₃ y un 70 % de SiO₂. La torta del filtro de SA2 se recupera y después se mezcla en un brazo en Z en presencia de un 3 % en peso de ácido nítrico, con respecto al producto anhidro, y de boehmita, de forma que se alcance la composición química en peso del catalizador C2 de un 71 % de Al₂O₃ y un 29 % de SiO₂. La extrusión se lleva a cabo mediante el paso de la pasta a través de un troquel provisto de orificios con un diámetro igual a 2,5 mm. Los extruidos del catalizador C2 así obtenidos se secan a 150 °C, después se calcinan a 550 °C.

50 La superficie específica del catalizador C2 es de 260 m²/g. Su volumen poroso total, medido mediante isoterma de adsorción de nitrógeno, es igual a 0,57 ml/g. Su volumen poroso total, medido mediante porosimetría de mercurio, es igual a 0,44 ml/g. El diámetro medio de los poros de catalizador C2, determinado a partir de la porosimetría de mercurio, es de 7,7 nm. El volumen V1 de los mesoporos (diámetro comprendido entre 4 y 15 nm) del catalizador C2 es de 0,40 ml/g, y este volumen representa aproximadamente el 83 % del volumen poroso total. El volumen V2 de los macroporos (diámetro superior a 50 nm) del catalizador C2 es de 0,021 ml/g, y representa aproximadamente menos del 5 % de volumen poroso total. El volumen V3 de los poros (diámetro superior a 25 nm) del catalizador C2 es de 0,07 ml/g, y representa menos del 16 % del volumen poroso total. La DRT del catalizador es de 0,61 g/cm³.

60 Ejemplo 3: evaluación catalítica de los catalizadores C1 y C2 en un proceso de oligomerización de olefinas ligeras (primer modo de realización).

Una fracción C4 olefínica obtenida en una unidad de craqueo catalítica se seca sobre un tamiz molecular es de tipo 13X para eliminar los restos de azufre y de agua. La composición de la carga a la salida de estos tratamientos se indica en el Tabla 1.

Tabla 1: composición de la carga de oligomerización de olefinas ligeras.

Compuestos	Contenido (% en peso)
Isobutano	30,7
n-butano	12,7
isobuteno	15,6
1-buteno	9,4
2-buteno	31,6

Los catalizadores C1 y C2 se cargan en un reactor de lecho fijo y se ensayan para comprobar la reacción de oligomerización de la carga descrita en el Tabla 1. La descripción de las condiciones operativas aplicadas se indica en la tabla 2. Los catalizadores son activados *in situ* antes de la reacción de oligomerización bajo N₂ a 250 °C durante 4 horas.

Tabla 2: condiciones operativas de la reacción de oligomerización.

Intervalo de presión	25 - 65 MPa
Intervalo de temperatura	60 °C - 120 °C
VVH	0,85 h ⁻¹

VVH (h⁻¹) = [volumen de catalizador / caudal volumétrico de carga]: 0,85 h⁻¹

Los rendimientos de los catalizadores se evalúan en función de la selectividad del producto buscado para las conversiones en olefinas equivalentes. La selectividad de la fracción 155⁻ se define como la proporción entre la masa de productos que presentan una temperatura de ebullición inferior a 155 °C y la masa global de productos de la reacción. La fracción 155⁻ que comprende los productos que presentan una temperatura de ebullición inferior a 155 °C es una fracción de gasolina. De la misma forma, la selectividad de la fracción 155 - 225 se define como la fracción en masa de los productos que presentan una temperatura de ebullición en el intervalo de 155 °C - 225 °C. La fracción 155 - 225, que comprende los productos que presentan una temperatura de ebullición en el intervalo de 155 °C - 225 °C, es una fracción queroseno. Las selectividades en masa para las fracciones 155⁻ y 155 - 225 de los catalizadores C1 y C2 en las condiciones operativas del ensayo se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: rendimientos de los catalizadores C1 y C2.

Catalizador	Catalizador C1		Catalizador C2	
Temperatura de la reacción	60 °C	110 °C	60 °C	110 °C
Selectividad de la fracción 155 ⁻	62,0	56,5	60,0	54,0
Selectividad de la fracción 155-225	32,2	33,3	33,7	34,6
Selectividad de la fracción 225 ⁻	94,2	89,8	93,7	88,6
Selectividad de la fracción 225 ⁺	5,8	10,2	6,3	11,4

En la iso-conversión en olefinas, el catalizador C1, formado por una sílice-alúmina macroporosa después del moldeo, es más selectivo que el catalizador C2, que comprende una sílice-alúmina no macroporosa después del moldeo: el catalizador C1 favorece la producción de los oligómeros que presentan una temperatura de ebullición inferior a 225 °C, en detrimento de la producción de los productos más pesados, que presentan una temperatura de ebullición superior a 225 °C.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de oligomerización de una carga hidrocarbonada olefínica consistente en poner en contacto dicha carga con al menos un catalizador que comprende al menos una sílice-alúmina, estando comprendido el contenido en masa de sílice en dicho catalizador entre el 5 y el 95 % en peso, y siendo la porosidad de dicha sílice-alúmina moldeada tal que:
 - i. el volumen V1 de los mesoporos que tienen un diámetro comprendido entre 4 y 15 nm representan el 30 - 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio,
 - ii. el volumen V2 de los macroporos que tienen un diámetro superior a 50 nm representan del 23 al 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio.
2. Proceso de oligomerización según la reivindicación 1 tal que dicho catalizador presenta un contenido en masa de sílice comprendido entre el 25 y el 40 % en peso.
3. Proceso de oligomerización según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 tal que dicha sílice-alúmina moldeada presenta una distribución porosa tal que dicho volumen V2 de los macroporos representa entre el 35 y el 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio.
4. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 3 tal que el diámetro medio de los poros de la sílice-alúmina moldeada, obtenido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio, está comprendido en un intervalo de entre 2 y 15 nm.
5. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 4 tal que dicha sílice-alúmina moldeada presenta un volumen V3 de los poros que tienen un diámetro superior a 25 nm comprendido entre el 20 y el 80 % del volumen poroso total medido mediante intrusión con el porosímetro de mercurio.
6. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 5 tal que dicha sílice-alúmina moldeada presenta una superficie específica BET comprendida entre 100 y 550 m²/g.
7. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 6 tal que dicha sílice-alúmina moldeada es una sílice-alúmina homogénea a escala micrométrica.
8. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 7 tal que dicho catalizador está constituido íntegramente por dicha sílice-alúmina.
9. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 7 tal que dicho catalizador comprende un ligante.
10. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 9 tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica contiene del 25 al 80 % en peso de olefinas.
11. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 10 tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica es una fracción C3 olefínica que comprende al menos el 90 % en peso de propileno y de propano.
12. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 10 tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica es una fracción C3 - C4 olefínica.
13. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 10 tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica es una fracción C4 olefínica que comprende más del 90 % en peso de isobutano, de n-butano, de 1-buteno, de 2-butenos, de isobuteno.
14. Proceso de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 10 tal que dicha carga hidrocarbonada olefínica es una fracción C5 olefínica.