

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 609**

51 Int. Cl.:

C10G 50/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2001 E 01959901 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 1299506**

54 Título: **Proceso y aparato para la producción de combustibles diésel mediante oligomerización de corrientes de alimentación olefínicas**

30 Prioridad:

10.07.2000 US 217192 P
10.07.2000 US 217128 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2016

73 Titular/es:

SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED
(100.0%)
1 STURDEE AVENUE, ROSEBANK
2196 JOHANNESBURG, TRANSVAAL, ZA

72 Inventor/es:

DU TOIT, FRANÇOIS, BENJAMIN

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 574 609 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 y aparato para la producción de combustibles diésel mediante oligomerización de corrientes de alimentación olefinicas

5

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para la producción de combustibles diésel y queroseno a partir de una corriente que contiene olefinas. Más particularmente, esta invención se refiere al uso de la oligomerización de olefinas para la producción de combustibles diésel y queroseno. Otros productos producidos son gasolina (nafta) y gases.

10

Antecedentes de la invención

Los productos de reacciones de olefinas catalizadas con ácido pueden incluir principalmente olefinas de oligomerización lineal o mezclas de olefinas, parafinas, cicloalcanos y compuestos aromáticos. El espectro de producto está influido tanto por las condiciones de reacción como por la naturaleza del catalizador.

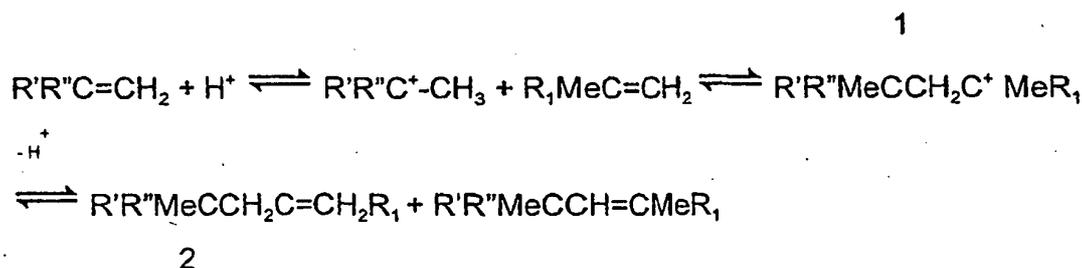
15

La oligomerización de olefinas sobre catalizadores de zeolita está influida por muchos factores; incluyendo limitaciones termodinámicas, cinéticas y de difusión, selectividad de forma y reacciones secundarias.

20

El crecimiento del peso molecular se produce mediante condensación de dos cualesquiera olefinas con una única olefina superior. La oligomerización catalizada con ácido de las olefinas se produce por medio de un mecanismo carbocatiónico tal como se muestra en el ejemplo a continuación:

25



1

El carbocatión 1 puede experimentar desplazamientos de hidruro y metilo o puede conducir a la formación de trímeros por medio de la adición del carbocatión 1 a un monómero.

30

Las olefinas también experimentan isomerización de dobles enlaces y estructural. Además de oligomerización, dos cualesquiera olefinas pueden reaccionar produciendo una desproporción de dos olefinas de dos números de carbono diferentes. Produciendo olefinas "no oligoméricas" o intermedias, esto tenderá a aleatorizar la distribución de peso molecular del producto sin cambiar significativamente su número de carbonos promedio. El craqueo de olefinas puede producirse también simultáneamente con la oligomerización y desproporción. En la práctica, la cinética de las reacciones de oligomerización, desproporción y craqueo determina la distribución del producto de olefinas en las condiciones de proceso. Las olefinas pueden experimentar también reacciones de ciclación y transferencia de hidrógeno que conducen a la formación de cicloolefinas, compuestos aromáticos de alquilo y parafinas, lo que se ha denominado polimerización conjunta.

35

40

La termodinámica dicta que a alta temperatura o baja presión, la distribución está centrada en el intervalo de olefinas ligeras mientras que a baja temperatura y alta presión, tiende a favorecer olefinas de peso molecular superior. A baja temperatura, se forman principalmente oligómeros puros siendo la mayoría del producto trímero y tetrámero. Con el aumento de temperatura, se producen más desproporción y craqueo y, por tanto, aleatorización de la distribución de olefinas. A temperaturas moderadas, el producto es esencialmente al azar y se maximiza el número de carbonos promedio.

45

La reactividad de olefinas disminuye con el aumento del número de carbonos debido a las limitaciones de difusión dentro del sistema de poros y la probabilidad inferior de centros de reacción coincidentes de las moléculas para una reacción bimolecular.

50

El rendimiento de ignición de combustible diésel representa un importante criterio, similar a la calidad de octanaje de la gasolina. El rendimiento de ignición de un combustible diésel, descrito mediante el índice de cetano, se determina por su composición y se comporta de manera opuesta a la calidad de octanaje. Hidrocarburos con alto índice de octanaje tienen un bajo índice de cetano y viceversa.

55

El cetano, como índice de octanaje, se determina mediante mediciones comparativas. Se usan como referencias

mezclas de a-metilnaftaleno con calidad de ignición muy baja (índice de cetano de 0) y cetano (n-hexadecano) con calidad de ignición muy alta (índice de cetano de 100). Se proporciona el índice de cetano de una mezcla de referencia mediante el porcentaje en volumen de cetano en a-metilnaftaleno.

- 5 Un índice de cetano alto es ventajoso para el comportamiento de ignición e inicio, la reducción de humo blanco y negro y la emisión de ruido.

Ninguna de las clases de sustancias presentes en combustibles diésel satisfacen todos los criterios igualmente bien; por ejemplo, las n-parafinas, que tienen un rendimiento de ignición muy bueno y baja tendencia a la formación de humo, muestran un mal comportamiento a baja temperatura. Véase la tabla A a continuación:

10

Table A: Propiedades de grupos de hidrocarburos con respecto a su idoneidad para diésel.

	Índice de cetano	Propiedades de flujo en frío	Densidad	Tendencia a la formación de humo
n-Parafinas	Bueno	Malas	Baja	Baja
Isoparafinas	Bajo	Buenas	Baja	Baja
Olefinas	Bajo	Buenas	Baja	Moderada
Naftenos	Moderado	Buenas	Moderada	Moderada
Compuestos aromáticos	Malo	Moderadas	Alta	Alta

15 Densidad

La densidad de un combustible diésel tiene también un efecto considerable sobre el rendimiento del motor. Debido a que la cantidad de combustible inyectado en un motor se mide mediante el volumen, la masa de combustible introducido en el motor aumenta con la densidad. Una densidad de combustible superior conduce a un enriquecimiento de la mezcla de combustible - aire que, en principio, produce una salida de potencia del motor superior; sin embargo, al mismo tiempo, se producen efectos negativos en emisiones de gases de escape.

20

Contenido en azufre

- 25 Las emisiones de gases de escape también se ven afectadas por el contenido en azufre del combustible diésel. Además, productos de combustión ácidos que surgen del azufre pueden conducir a corrosión del motor.

Viscosidad

- 30 Para un rendimiento óptimo, la viscosidad de un combustible diésel debe encontrarse entre límites estrechos. Una viscosidad demasiado baja puede conducir a desgaste en la bomba de inyección; una viscosidad demasiado alta deteriora la inyección y la formación de la mezcla.

Propiedades de flujo en frío

35

La composición del combustible diésel afecta también a su filtrabilidad a bajas temperaturas en un alto grado. Particularmente, las n-parafinas con calidad de ignición alta tienden a formar cristales de cera a bajas temperaturas, que pueden conducir al taponamiento del filtro de combustible. El punto de enturbiamiento y el punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) proporcionan una indicación del comportamiento a bajas temperaturas de combustibles diésel.

40

Están usándose actualmente corrientes que contienen olefinas lineales producidas mediante un proceso de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch (FT) como corrientes de alimentación para procesos en los que estas olefinas se oligomerizan para formar hidrocarburos superiores. El catalizador usado para la oligomerización es una zeolita de tipo ZSM-5 selectiva de forma que tiene un tamaño de poro medio. Los productos de oligomerización contienen normalmente hidrocarburos C₁-C₂₄ (gases + nafta + diésel) que tienen olefinas internas que se hidrogenan para formar parafinas.

45

La materia prima de FT actualmente usada son corrientes que comprenden olefinas de cadena corta no ramificadas, sustancialmente lineales tales como propileno, buteno, penteno y hexeno derivadas de un proceso de Fischer-Tropsch. Las isoparafinas producidas están fuertemente ramificadas, contienen compuestos aromáticos y átomos de carbono cuaternarios, todo lo cual inhibe la capacidad de biodegradación de la parafina y da como resultado un bajo índice de cetano. Idealmente, la parafina producida debe tener un bajo contenido en compuestos aromáticos, nafta y azufre, debe ser biodegradable, tener un alto índice de cetano (preferiblemente por encima de 40) y un bajo punto de enturbiamiento sin la necesidad de hidrogenación de la parafina o adición de aditivos para mejorar el punto de enturbiamiento y/o índice de cetano tras la producción.

55

El documento US 4935568 A se refiere a un proceso de múltiples fases continuo para preparar gasolina y/o hidrocarburos de intervalo de destilado a partir de materia prima de compuesto oxigenado de peso molecular inferior en el que el rendimiento de hidrocarburos aumenta recuperando una corriente de vapor rica en eteno de una fase de conversión de compuestos oxigenados y haciendo reaccionar el eteno en una zona de reacción de alta rigurosidad que contiene un catalizador de zeolita de alta actividad.

El documento US 5043499A se refiere un proceso de múltiples fases continuo para convertir olefinas normalmente gaseosas que contienen una cantidad de eteno en gasolina y/o hidrocarburos de intervalo de destilado, empleando el proceso al menos dos zonas de reacción de oligomerización de olefinas fluidizadas que funcionan en paralelo con una zona de reacción que funciona en condiciones de reacción de alta rigurosidad eficaces para convertir eteno.

El solicitante ha encontrado que las características deseables anteriores pueden obtenerse a partir de una corriente de alimentación que incluye olefinas derivadas de procesos de producción de hidrocarburos. El combustible diésel producido es útil en diésel respetuoso con el medioambiente. La fracción de queroseno derivada junto con la fracción de diésel puede usarse o bien como parafina para iluminación o bien como componente de combinación de combustible de reactor en combustibles de reactor derivados sintéticos o en bruto convencionales o como reactivo (especialmente fracción C₁₀-C₁₃) en el proceso para producir LAB (alquilbenceno lineal)

La fracción de nafta tras el hidroprocesamiento puede enviarse a una unidad de craqueo térmico para la producción de etileno y propileno o enviarse a una unidad de craqueo catalítico para producir etileno, propileno y gasolina.

El solicitante es consciente también de que actualmente los procesos de oligomerización, tales como los descritos anteriormente, se llevan a cabo en una base discontinua. Se han hecho algunos intentos de realizar el proceso semicontinuo proporcionando una pluralidad de reactores de oligomerización en paralelo y en serie, normalmente en una matriz 3 por 3, permitiendo de ese modo que se realice la reacción de oligomerización en al menos un reactor mientras que el catalizador de los otros reactores se regenera *in situ* en alguno de los otros reactores que se pusieron en funcionamiento una vez que su catalizador se ha regenerado.

La razón del nivel de complejidad parece ser las características de la reacción de oligomerización y del catalizador de oligomerización que conduce a incrustación y desactivación del catalizador a una alta velocidad que requiere regeneración del catalizador frecuente o continua. La incrustación/desactivación parece estar en forma de coque o bloqueo de poros del catalizador (sitios activos) por moléculas más grandes.

Sumario de la invención

Por tanto, según la invención, se proporciona un proceso para la producción de hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel, según la reivindicación 1.

Los hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel (tras la hidrogenación) pueden usarse como diésel respetuoso con el medioambiente o como potenciador de calidad para fluido de perforación o reservas de diésel existentes.

Puede recuperarse también una fracción de queroseno y puede usarse tras el hidroprocesamiento o bien como parafina para iluminación o combustible de reactor o bien como componente de combinación en combustibles de reactor derivados o bien sintéticos o bien en bruto o como reactivo (especialmente fracción C₁₀ - C₁₃) en el proceso para producir LAB (alquilobenceno lineal).

En esta memoria descriptiva, a menos que se especifique lo contrario, debe entenderse que el término "intervalo de ebullición de diésel" incluye parafinas que ebullen a entre 180°C y 360°C.

La corriente de alimentación olefínica puede pretratarse eliminando productos oxigenados de la misma.

La eliminación de productos oxigenados de la corriente olefínica puede tener lugar mediante diversos métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, extracción.

Los procesos de producción de hidrocarburos de los cuales se deriva la corriente olefínica pueden incluir uno o más procesos seleccionados del grupo que incluye:

- un proceso de Fischer-Tropsch;
- un proceso de recuperación de olefinas de arenas bituminosas;
- un proceso de recuperación de olefinas de petróleo de esquisto;
- un proceso de craqueo térmico; y/ o
- un proceso de carbonización, por ejemplo, descarga gaseosa de coquizador y/o nafta de coquizador.

ES 2 574 609 T3

Por proceso de Fischer-Tropsch quiere decirse un proceso de Fischer-Tropsch llevado a cabo a por encima de 180° hasta 380°C.

- 5 Por craqueo térmico quiere decirse el craqueo de parafinas (C₂, C₃), nafta y gasóleos ligeros para producir etileno y otros hidrocarburos de cadena corta. Éste es un término usado en la técnica.

La corriente olefínica derivada del proceso de FT puede incluir principalmente olefinas ramificadas y lineales que tienen generalmente una longitud de cadena de desde tres hasta ocho átomos de carbono.

10

Las olefinas comprenden uno o más del grupo de 1-penteno, 1-hexeno, 2-metil-3-hexeno, 1,4-dimetil-2 hexeno.

La corriente olefínica derivada del proceso de craqueo térmico pueden incluir olefinas ramificadas y lineales que tienen una longitud de cadena de desde tres hasta cinco átomos de carbono que se separa del etileno contenido en el efluente del proceso de craqueo por medio de destilación, métodos de separación criogénica o técnicas de separación por membrana antes de su uso.

15

Las corrientes olefínicas derivadas de procesos de carbonización pueden proceder de descarga gaseosa incluyendo corrientes de efluente de reactor de coquizador y/o coquizador de nafta. Dicha descarga gaseosa es altamente olefínica y se separa del resto de la corriente de efluente por medio de procesos de destilación antes de su uso. Las olefinas contenidas en dicha descarga gaseosa pueden ser lineales o ramificadas y pueden tener una longitud de cadena de desde tres hasta cuatro átomos de carbono. También puede usarse nafta de coquizador olefínica que tiene desde cinco hasta ocho átomos de carbono como materia prima adecuada.

20

Las olefinas de las corrientes olefínicas tal como se describió anteriormente que tienen longitudes de cadena de dos o más átomos de carbono pueden contener más de un doble enlace.

25

Las olefinas derivadas del proceso de recuperación de olefinas de arenas bituminosas se obtienen mediante un proceso de pirólisis térmico tal como coquización, coquización fluida, y similares.

30

Las olefinas derivadas del proceso de recuperación de olefinas de petróleo de esquisto se obtienen mediante un proceso de pirólisis térmico, por ejemplo, coquización.

Cualquier combinación de las corrientes olefínicas mencionadas anteriormente puede usarse como corriente de alimentación olefínica para el proceso de manera que dicha corriente contiene al menos el 10% de olefinas ramificadas que tienen una longitud de cadena de desde dos hasta ocho átomos de carbono. La ramificación de las olefinas en dicha corriente s predominantemente ramificación de metilo.

35

Dicha corriente puede contener aproximadamente el 80% de olefinas ramificadas.

40

El catalizador con el que se pone en contacto la corriente de alimentación olefínica es un catalizador de los tipos de zeolita ZSM-5 de tipo pentasil o selectiva de forma. Su selectividad de forma garantizará que el hidrocarburo superior producido tras la oligomerización no contiene hidrocarburos excesivamente ramificados

El reactor usado para el proceso de oligomerización puede estar a una presión de entre 5000 kPa y 8000 kPa, preferiblemente 6500 kPa y a una temperatura de entre 200°C y 340°C, preferiblemente 200-250°C.

45

El producto de hidrocarburo superior o hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel pueden estar predominantemente ramificados con metilo con una pequeña cantidad de ramificación de etilo y sustancialmente sin ramificación de propilo. Normalmente, la ramificación de los hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel es superior al 10% de ramificación. Normalmente la ramificación es ramificación de metilo.

50

Los hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel pueden tener una longitud de cadena de entre doce y veinticuatro átomos de carbono con un índice de cetano que supera 40 y normalmente que está por encima de 50.

55

Puede contener menos del 5% de compuestos aromáticos y menos del 40% de nafta en volumen.

El punto de enturbiamiento de hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel tras el hidroprocesamiento puede ser de entre <-30°C y <-55°C y puede ser preferiblemente <-50°C.

60

Los hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel pueden ser útiles como combustible diésel para motores de CI (ignición por compresión).

Los hidrocarburos de ebullición de intervalo de diésel pueden ser útiles como aditivos para un combustible diésel existente o como fluido de perforación. El hidrocarburo de intervalo de ebullición de queroseno puede usarse como IP (parafina para iluminación) o como componente de combinación de combustible de reactor en combustibles de

65

reactor derivados sintéticos o en bruto.

Los hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel pueden ser útiles como agentes de mejora de combustible diésel para mejorar las características de combustibles diésel existentes.

5 El hidrocarburo de intervalo de ebullición de diésel puede combinarse con otro combustible diésel en una razón de entre 1:100 y 90:10. Normalmente la razón es de entre 10:90 y 80:20, pero podría ser de 30:70, 50:50, 70:30, o cualquier otra razón que proporcione un combustible diésel deseado.

10 Según un segundo aspecto que no forma parte de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de diésel e hidrocarburos de intervalo de ebullición de queroseno, incluyendo el proceso al menos las etapas de:

15 a) obtener una corriente de alimentación olefínica predominantemente lineal a partir de uno o más procesos de producción de hidrocarburos seleccionados de

- un proceso de Fischer-Tropsch de baja temperatura (LTFT);

20 - un proceso de Fischer-Tropsch de alta temperatura (HTFT);

- un proceso de craqueo catalítico fluido (FCC);

- un proceso de craqueo de etileno;

25 - un proceso de carbonización;

- un proceso de recuperación de olefinas de arenas bituminosas; y

30 - un proceso de recuperación de olefinas de petróleo de esquisto;

en el que dicha corriente de alimentación olefínica contiene olefinas de cadena corta que tienen una longitud de cadena de desde tres hasta ocho átomos de carbono; y

35 b) poner en contacto la corriente de alimentación con un catalizador de zeolita ácido de poro medio selectivo de forma en un reactor presurizado a temperatura elevada para convertir dichas olefinas de cadena corta en hidrocarburos superiores; y

40 c) siempre que, cuando la corriente de alimentación olefínica lineal incluye olefinas producidas mediante el proceso de LTFT, dicha corriente de alimentación olefínica incluye olefinas producidas mediante al menos otro proceso de producción de hidrocarburos.

Por proceso de Fischer-Tropsch de baja temperatura (LTFT) quiere decirse un proceso de Fischer-Tropsch llevado a cabo a entre 200°C y 300°C, habitualmente 240°C o 280°C.

45 Por proceso de Fischer-Tropsch de alta temperatura (HTFT) quiere decirse un proceso de Fischer-Tropsch llevado a cabo a por encima de 300°C, habitualmente 340°C.

Por craqueo de etileno quiere decirse el craqueo de nafta para producir etileno y otros hidrocarburos de cadena corta. Éste es un término usado en la técnica.

50 Los hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel pueden usarse como diésel respetuoso con el medioambiente o como potenciador de calidad para reservas de diésel existentes.

55 Para el segundo aspecto que no forma parte de la presente invención el término "intervalo de ebullición de diésel" puede entenderse que incluye parafinas que ebullicen a entre 180°C y 360°C.

La corriente de alimentación olefínica puede pretratarse eliminando productos oxigenados, azufre, dienos, etc. de la misma.

60 La corriente de alimentación olefínica puede pretratarse eliminando algunas de cualquier olefina ramificada presente en la corriente de alimentación de la misma antes de la oligomerización.

La eliminación de productos oxigenados, azufre y dienos de la corriente olefínica puede tener lugar mediante diversos métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, de extracción o catalíticos.

65 La corriente de alimentación olefínica derivada del proceso de carbonización puede derivarse de la descarga

gaseosa de coquizador y/o nafta de coquizador.

5 Antes de la oligomerización, y con el fin de producir un hidrocarburo de intervalo de ebullición de diésel deseado, la corriente de alimentación olefínica puede combinarse con otra corriente de alimentación olefínica derivada del proceso de HTFT que puede incluir principalmente olefinas ramificadas y lineales que tienen generalmente una longitud de cadena de entre tres y ocho átomos de carbono, predominantemente entre seis y ocho átomos de carbono, normalmente metilo, di-metilo y/o etilo ramificado, por ejemplo, 2-metil-3-hepteno y 1,4-dimetil-2-hexeno.

10 Antes de la oligomerización, y con el fin de producir un hidrocarburo de intervalo de ebullición de diésel deseado, la corriente de alimentación olefínica puede combinarse con otra corriente de alimentación olefínica derivada del proceso de FCC que incluye principalmente olefinas ramificadas que tienen una longitud de cadena de entre tres y ocho átomos de carbono, siendo las cadenas principalmente metilo y/o dimetilo ramificado.

15 La corriente olefínica derivada del proceso de craqueo de etileno puede incluir predominantemente olefinas ramificadas y lineales que tienen una longitud de cadena de entre tres y cuatro átomos de carbono que se separa del etileno contenido en el efluente del proceso de craqueo por medio de destilación, destilación criogénica o técnicas de separación por membrana antes de su uso.

20 Las corrientes olefínicas derivadas de procesos de carbonización pueden derivarse de descarga gaseosa incluyendo corrientes de efluente de reactor de coquizador y/o coquizador de nafta. Dicha descarga gaseosa es altamente olefínica y se separa del resto de la corriente de efluente por medio de destilación antes de su uso. Las olefinas contenidas en dicha descarga gaseosa pueden incluir olefinas ramificadas y lineales que tienen una longitud de cadena de entre tres y ocho átomos de carbono. (C₃-C₈)

25 Las olefinas de las corrientes olefínicas tal como se describió anteriormente que tienen longitudes de cadena de cuatro o más átomos de carbono pueden contener más de un doble enlace.

30 Cualquier combinación de las corrientes olefínicas mencionadas anteriormente puede usarse como corriente de alimentación olefínica para el proceso de manera que dicha corriente contiene predominantemente olefinas lineales que tienen una longitud de cadena de desde tres hasta ocho átomos de carbono. La ramificación de cualquier olefina ramificada en dicha corriente es predominantemente ramificación de metilo.

35 La corriente de alimentación olefínica que se oligomeriza puede incluir una fracción obtenida a partir de un proceso sintético, tal como Fischer-Tropsch, y una fracción obtenida a partir de un proceso de petróleo crudo, tal como FCC, para maximizar de ese modo la producción de hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel.

40 El catalizador con el que se pone en contacto la corriente de alimentación olefínica puede ser un catalizador del tipo zeolita ZSM-5 selectivo de forma. Su selectividad de forma garantizará que el hidrocarburo superior producido tras la oligomerización no contenga hidrocarburos excesivamente ramificados, por ejemplo, zeolita de tipo pentasil tal como razón de SiO₂/Al₂O₃ de 30-1000. Forma de H- o Na.

45 Los hidrocarburos de ebullición de intervalo de diésel pueden ser útiles como aditivos para un combustible diésel existente o como componente de fluido de perforación o materia prima de vaselina líquida. El hidrocarburo de intervalo de ebullición de queroseno pueden usarse como IP (parafina para iluminación) o como componente de combinación de combustible de reactor en combustibles de reactor derivados sintéticos o en bruto o como reactivo (especialmente fracción C₁₀ - C₁₃) para producir LAB (alquilbenceno lineal)

50 Según un aspecto adicional que no forma parte de la presente invención, se proporciona un aparato para llevar a cabo un proceso de oligomerización continuo, por ejemplo, para la producción de diésel e hidrocarburos de intervalo de ebullición de queroseno tal como se describió anteriormente, incluyendo el aparato

55 a) un reactor para poner en contacto una corriente de alimentación olefínica que contiene olefinas de cadena corta que tienen una longitud de cadena de desde 2 hasta 8 átomos de carbono con un catalizador de zeolita selectivo de forma a temperatura y presión elevadas para convertir las olefinas de cadena corta en hidrocarburos superiores en el intervalo de ebullición de diésel; y

b) un regenerador de catalizador que incluye

60 - medios para retirar el catalizador gastado o desactivado del reactor mientras está en funcionamiento; y

- medios para reintroducir el catalizador regenerado en el reactor mientras está en funcionamiento y la reacción de oligomerización está realizándose.

65 El reactor puede hacerse funcionar a presiones relativamente altas de aproximadamente 20 a 100 bar, normalmente 60 bar, y a una temperatura de entre 150°C y 300°C, normalmente de 200°C a 250°C, con un catalizador de oligomerización zeolítico, tal como un catalizador de tipo pentasil.

El reactor puede ser un reactor tubular, un reactor de lecho fijo o cualquier otro tipo de reactor adecuado para llevar a cabo la reacción de oligomerización.

5 A diferencia del reactor, el regenerador de catalizador para la regeneración del catalizador puede hacerse funcionar a presiones relativamente bajas de 1 a 5 bar, normalmente de 1 a 2 bar y a temperaturas de aproximadamente 500°C a 1000°C, normalmente de 500°C a 550°C, para eliminar por quemado la incrustación de coque o hidrocarburos del catalizador.

10 Los medios de regenerador de catalizador para retirar el catalizador gastado del reactor incluyen un sistema de reducción de presión para llevar el catalizador desde la presión de funcionamiento relativamente alta del reactor hasta la presión de funcionamiento relativamente baja del regenerador de catalizador.

15 El sistema de reducción de presión puede incluir una tolva de esclusa y una tolva de desconexión, teniendo la tolva de esclusa una entrada en comunicación de flujo con el reactor y una salida en comunicación de flujo con la tolva de desconexión que está en comunicación de flujo con el regenerador de catalizador, aislando de ese modo la alta presión del reactor de la baja presión del regenerador de catalizador.

20 Los medios para reintroducir el catalizador regenerado en el reactor pueden incluir medios de presurización aislados del regenerador de catalizador permitiendo de ese modo que la presión de una corriente de catalizador regenerado aumente hasta la presión de funcionamiento del reactor sin aumento de la presión en el regenerador de catalizador.

25 Los medios de presurización pueden incluir un sistema de control de flujo de catalizador regenerado que está configurado para el funcionamiento seguro del mismo, una tolva de esclusa y medios de aumento de presión, por ejemplo, un compresor venturí, un compresor mecánico, o similar, que introduce un fluido a presión en la corriente de catalizador regenerado.

El fluido a presión puede ser un reactivo usado en el reactor para oligomerizar la corriente de alimentación olefínica.

30 Los medios de regeneración de catalizador incluyen medios de calentamiento para calentar el catalizador gastado hasta la temperatura de regeneración.

35 El aparato tal como se expuso anteriormente es útil cuando la corriente de alimentación olefínica para el proceso se obtiene a partir de uno o más procesos de producción de hidrocarburos seleccionados de

- un proceso de Fischer-Tropsch de baja temperatura (LTFT);

- un proceso de Fischer-Tropsch de alta temperatura (HTFT);

40 - cualquier proceso de Fischer-Tropsch adecuado;

- un proceso de craqueo catalítico fluido (FCC);

45 - un proceso de craqueo de etileno; (por ejemplo, unidad de craqueo con vapor térmico)

- un proceso de carbonización; (por ejemplo, coquizador)

- un proceso de refinado de petróleo crudo;

50 - un proceso de recuperación de olefinas de arenas bituminosas; y

- un proceso de recuperación de olefinas de petróleo de esquisto.

55 Por proceso de Fischer-Tropsch de baja temperatura (LTFT) quiere decirse un proceso de Fischer-Tropsch llevado a cabo a entre 200°C y 300°C, habitualmente 240°C o 280°C.

Por proceso de Fischer-Tropsch de alta temperatura (HTFT) quiere decirse un proceso de Fischer-Tropsch llevado a cabo a por encima de 300°C, habitualmente 340°C.

60 Otros procesos de FT adecuados pueden llevarse a cabo a temperaturas de entre 180°C y 380°C.

Descripción detallada

65 La invención se describe ahora, a modo de ilustración únicamente, con referencia a la representación esquemática adjunta.

En la figura, el número de referencia 10 indica generalmente un aparato para llevar a cabo una oligomerización de olefinas continua.

5 El aparato 10 comprende un reactor 12 de lecho fijo que funciona a de 200°C a 250°C a 60 bar que se alimentó con una corriente 14 de alimentación olefínica sintética que incluía olefinas de C₃ a C₈, corriente de alimentación que se puso en contacto con un catalizador 16 de tipo pentasil en el reactor 12 para oligomerizar la corriente de alimentación para dar hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel y queroseno.

10 El catalizador 16 queda obstruido con coque/hidrocarburos y se desactiva sustancialmente tras un corto periodo de residencia en el reactor 12 y debe regenerarse.

15 El aparato 10 incluye por tanto un regenerador 20 de catalizador que incluye medios para retirar el catalizador gastado del reactor, que incluyen un sistema 22 de reducción de presión para llevar el catalizador 16 desde la presión de funcionamiento relativamente alta del reactor 12 hasta la presión de funcionamiento relativamente baja del recipiente 24 del regenerador de catalizador.

20 El sistema 22 de reducción de presión incluye una tolva 26 de esclusa y una tolva 32 de desconexión. La tolva 26 de esclusa tiene una entrada 28 en comunicación de flujo con el reactor 12 y una salida 30 en comunicación de flujo con la tolva 32 de desconexión que está en comunicación de flujo con el recipiente 24 de regenerador de catalizador, aislando de ese modo la alta presión del reactor 12 de la baja presión del recipiente 24 de regenerador de catalizador.

25 Se proporcionan diversas válvulas y tuberías entre el reactor 12 y las tolvas 26 y 32, sin embargo, este aspecto no forma parte de la invención y pueden usarse sistemas convencionales.

30 El regenerador 20 de catalizador incluye medios para reintroducir el catalizador 17 regenerado en el reactor 12. Estos medios incluyen medios 40 de presurización aislados del recipiente 24 de regenerador de catalizador permitiendo de ese modo que la presión de una corriente 17 de catalizador regenerado aumente hasta la presión de funcionamiento del reactor sin aumento de la presión en el recipiente 24 de regenerador de catalizador.

Los medios 40 de presurización incluyen un sistema 42 de control de flujo de catalizador regenerado, una tolva 44 de esclusa y medios de aumento de presión, en forma de compresor 46 venturi que introduce un fluido 48 a presión en la corriente 17 de catalizador regenerado.

35 El fluido 48 a presión es normalmente un reactivo usado en el reactor 12 para oligomerizar la corriente de alimentación olefínica, por ejemplo, gas hidrógeno.

40 El regenerador 20 de catalizador incluye medios 50 de calentamiento para calentar el catalizador 17 gastado hasta la temperatura de regeneración.

Ejemplo 1

45 Una alimentación de una mezcla de "alimentación de hidrocarburos C₆/C₇" (aprox. el 54%) y "recortes combinados" (el 46%) a partir de SSF tenía la siguiente composición:

Tabla 1: Análisis de CG de la alimentación antes del mezclado

	RECORTES COMBINADOS	ALIMENTACIÓN DE HIDROCARBUROS C ₆
	% EN MASA	% EN MASA
C2	0,0000	0,0034
C3	0,0853	0,0033
Parafinas C4	0,0078	0,0000
Olefinas normales C4	0,0149	0,0044
Olefinas ramificadas C4	0,0000	0,0000
Olefinas cíclicas C4	0,0000	0,0000
Parafinas C5	2,3847	0,0581
Olefinas normales C5	5,7065	0,1496
Olefinas ramificadas C5	0,7259	0,0236
Olefinas cíclicas C5	0,9403	0,0200
Parafinas C6	8,1610	0,4356
Olefinas normales C6	29,3436	4,1058
Olefinas ramificadas C6	43,9337	2,7436
Olefinas cíclicas C6	2,6755	2,3365
Parafinas C7	1,1321	8,3618

Olefinas normales C7	0,3142	33,1883
Olefinas ramificadas C7	0,0000	21,4356
Olefinas cíclicas C7	0,0000	4,6974
Parafinas C8	0,3746	0,6139
Olefinas normales C8	3,6979	5,1601
Olefinas ramificadas C8	0,0000	0,0000
Olefinas cíclicas C8	0,0000	0,0000
Dienos totales	0,1420	0,5151
Compuestos aromáticos totales	0,0000	4,5374
Carbonilos	0,3227	1,6185
C8 desconocido	0,5615	8,0998
C9 desconocido	0,0000	2,3287
C10 desconocido	0,0000	0,3160
C11 desconocido	0,0000	0,3003
C12 desconocido	0,0000	0,2588

5 La alimentación está altamente ramificada; tiene predominantemente ramificación de metilo y dimetilo con trazas de ramificación de etilo. La alimentación tenía aproximadamente el 2,0% en peso de productos oxigenados que son principalmente carbonilos y pequeñas cantidades de alcoholes. Véase la tabla 7 para los análisis completos de productos oxigenados en la alimentación y los productos.

Reactores y condiciones usados

10 La primera de etapa de la reacción, que es la oligomerización, se llevó a cabo en Sudchemie usando la plataforma de prueba PDU 146. Las condiciones usadas fueron las siguientes:

Tabla 2: Condiciones usadas - etapa de oligomerización

Volumen de catalizador	1200 cm ³ = 744 g
Alimentación nueva	0,5 kg/kg de catalizador/h
Razón de recirculación	2,5
Alimentación de hidrógeno	8 NI/h
Presión	58 bar
Inicio de la temperatura de ejecución	240°C
Final de la temperatura de ejecución	250°C

15 Se usó un ajuste diario de la temperatura de 1,5°C para compensar la pérdida de actividad del catalizador.

Los rendimientos de producto obtenidos fueron los siguientes:

20 Tabla 3: Rendimientos de producto

	% en peso
H ₂ O	1,0
Gas (LFG)	4,36
Gasolina	33,78
Destilado	60,87

Entonces se enviaron las fracciones de destilado y gasolina a la hidrogenación en FTRC usando un catalizador de Ni/Mo KF 841 sulfurado. Las condiciones para la hidrogenación fueron las siguientes:

25 Tabla 4: Condiciones para la hidrogenación

Presión	50 bar
Temperatura	270°C
LHSV	1,5 h ⁻¹
Razón de H ₂ /alimentación	600 (volumen)
Cantidad de DMDS añadida a la alimentación	0,8 g/litro de alimentación

Análisis

30 Los análisis realizados sobre el diésel tras la hidrogenación son los siguientes:

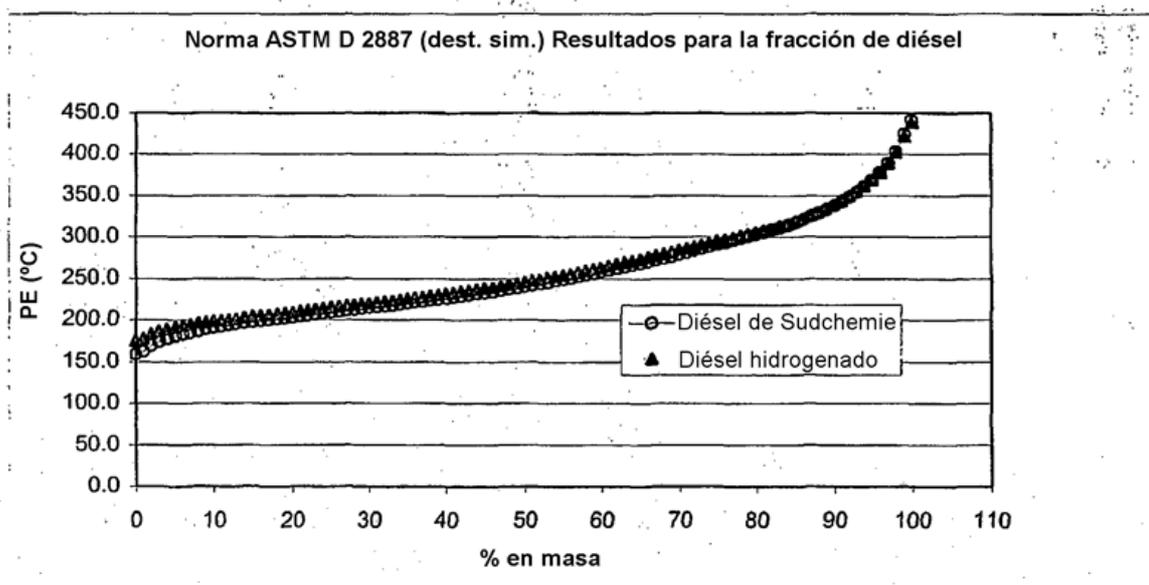
Índice de bromo, índice de cetano, densidad, dest. sim., viscosidad a 40°C, compuestos aromáticos (mono-, di- y

tri-), punto de inflamación, cg, punto de fluidez, punto de enturbiamiento, CFPP, así como lubricidad (también realizados sobre el diésel no hidrogenado).

También se analizó la fracción de gasolina para determinar el índice de bromo, D86, RVP, CG y RON.

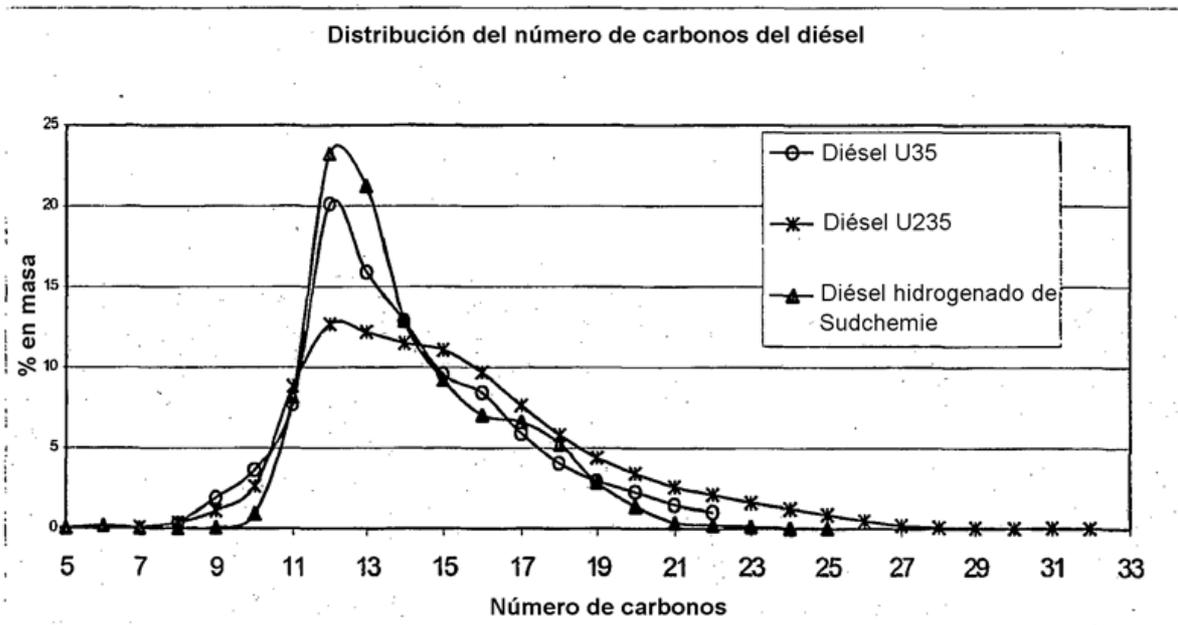
5 Se envió la fracción de diésel para determinar según la norma ASTM D2887 la distribución de punto de ebullición y los resultados se muestran en la figura 1 a continuación:

10 Figura 1: Resultados de destilación simulada de la fracción de diésel hidrogenado y no hidrogenado



15 Se determinó la distribución del número de carbonos de la fracción de diésel y se comparó con la distribución del número de carbonos del diésel convencional de U35 y U235. La distribución del punto de ebullición y la distribución del número de carbonos del diésel COD se compara muy estrechamente con el diésel de U35 y U235. Véase la figura 2 a continuación.

Figura 2: Distribución del número de carbonos de las fracciones de diésel

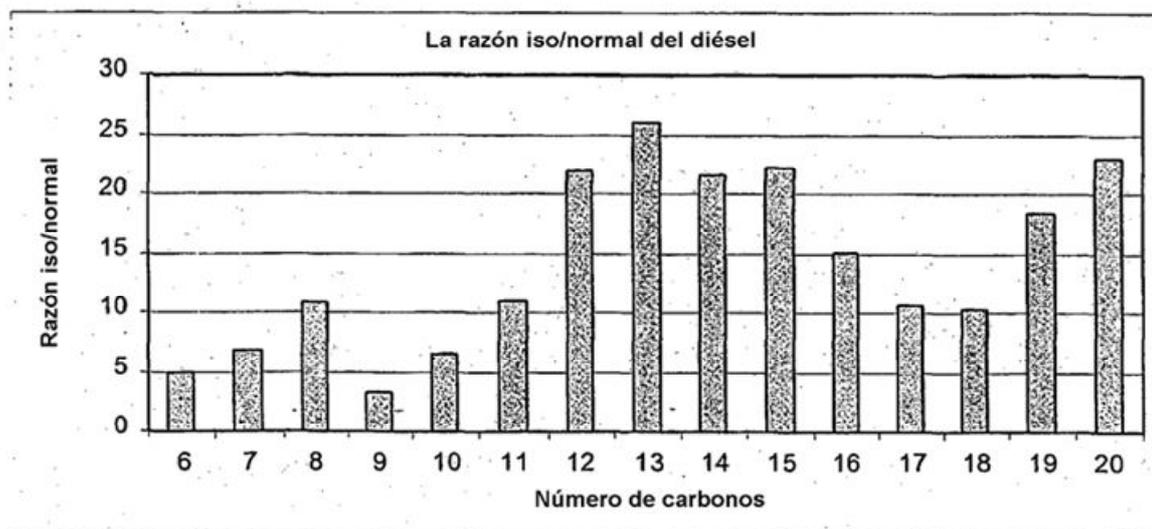


20 Para determinar el grado de isomerización del diésel, se calculó la razón iso/normal dividiendo la cantidad de iso-

hidrocarburos entre la cantidad de parafinas normales. Se llevó a cabo este cálculo para número de carbonos y los resultados se muestran en la figura 3 a continuación.

Figura 3: la razón de parafinas iso con respecto a normales en el diésel

5



NB: Las parafinas iso también incluyen cualquier producto oxigenado y compuestos aromáticos que estén presentes

10 También se analizó la fracción de diésel usando RMN. Se disolvió la muestra en cloroformo deuterado y se registraron los espectros de ¹³C y DEPT usando una sonda de 4 núcleos de 5 mm. A partir de los análisis, se indican los siguientes parámetros de ramificación:

Tabla 5: El tipo de ramificación en el producto de diésel

15

Tipo de ramificación	% en peso
Ramificación con 2 grupos metilo	13,2
Ramificación con 3 grupos metilo	25,7
Ramificación con 4 grupos metilo	24,3
Ramificación con 5+ grupos metilo	15,4
Ramificación con grupos etilo	11,0
Ramificación con grupos propilo	10,4

Tal como se muestra en la figura 3 y en la tabla 8 anteriormente, el nivel de ramificación observado en este producto es muy alto y puede explicarse tal como sigue:

20 - La alimentación usada está altamente ramificada con ramificación de metilo, dimetilo e incluso etilo. Véase el análisis de CG de la alimentación en el apéndice

- La oligomerización catalizada con ácido de las olefinas tiene lugar por medio de un mecanismo carbocatiónico tal como se muestra en el ejemplo a continuación:

25

El carbocatión puede experimentar desplazamientos de hidruro y metilo o puede conducir a la formación de trímeros por medio de la adición del carbocatión a un monómero. Por tanto los dímeros y trímeros formados en este proceso pueden conducir a hidrocarburos altamente ramificados dependiendo del tipo de moléculas que están haciéndose reaccionar: Esto explica el alto grado de ramificación en la fracción de diésel. El otro factor contribuyente al grado de ramificación es probablemente la isomerización de los reactivos debido a la función ácido del catalizador.

30

Se analizó la fracción de diésel no hidrogenado para detectar hidrocarburos aromáticos. Se realizó el análisis en un instrumento de cromatógrafo de líquidos HP 1090 conectado a un detector de UV y los resultados fueron los siguientes:

35

Tabla 6: Contenido aromático de la fracción de diésel no hidrogenado (% en masa)

MAH	BAH	PAH	Compuestos aromáticos totales
7,31	0,647	0,1452	8,1022

MAH => compuestos aromáticos monocíclicos, BAH => compuestos aromáticos bicíclicos, PAH => compuestos aromáticos policíclicos

La cantidad total de compuestos aromáticos en la fracción de diésel hidrogenado fue del 6,06% en masa.

5 El contenido aromático de la alimentación es de aproximadamente el 2%. Por tanto los compuestos aromáticos encontrados en la fracción de diésel se formaron durante la reacción y son principalmente compuestos monoaromáticos con ramificación de alquilo.

10 No se encontraron productos oxigenados en el producto. Esto significa que tanto los alcoholes como los carbonilos participan en la reacción. Los alcoholes se hidratan para dar olefinas mientras que los productos oxigenados se condensan además probablemente para formar compuestos más pesados. Los productos oxigenados tienen un efecto considerable sobre el tiempo de ciclo del catalizador, ya que su presencia provoca una desactivación prematura del catalizador. Véase la tabla 7 a continuación para el análisis de productos oxigenados:

15 Tabla 7: Análisis de CG-AED de muestras a partir del proceso de COD (% en masa)

Componentes	Alimentación	Gasolina	Diésel no hidro.	Diésel final
Metanol	0,041	<0,001	<0,001	<0,001
Acetaldehído	0,017	<0,001	<0,001	<0,001
2-propanona	0,013	0,012	<0,001	0,002
2-butanona	0,191	<0,001	<0,001	<0,001
3-metil-2-butanona	0,031	<0,001	<0,001	<0,001
1-butanol	0,222	0,022	<0,001	<0,001
2-pentanona	0,278	<0,001	<0,001	<0,001
3-pentanona	0,225	<0,001	<0,001	<0,001
1-pentanol	0,103	<0,001	<0,001	<0,001
2-hexanona	0,437	<0,001	<0,001	<0,001
Productos desconocidos más ligeros que 1-butanol	0,130	0,047	<0,001	<0,001
Productos desconocidos más ligeros que 1-pentanol	0,255	0,093	<0,001	<0,001
Productos desconocidos más ligeros que 1-hexanol	0,219	0,004	<0,001	<0,001
Productos desconocidos más ligeros que 1-octanol	0,007	<0,001	<0,001	<0,001
Productos oxigenados totales	2,169	0,178	<0,001	0,002

Se muestran más resultados en la tabla 8 a continuación.

20 Tabla 8: Resultados para la fracción de diésel hidrogenado

Propiedad	Unidades	Especificaciones			Resultados
		2000	2005	2010	
Índice de bromo	g de Br/100 g	13			0,30
Azufre	% en masa	0,3	0,3 - 0,05	0,05	2,0 ppm
Viscosidad a 40°C	cSt	de 2,2 a 4,5	de 2,2 a 4,5	de 2,0 a 4,0	2,46
Índice de cetano		45	48	50	45,2
Densidad	g/cc	0,85	de 0,80 a 0,84	de 0,79 a 0,82	0,7934
Compuestos aromáticos totales	% en masa	-	30	15	6,06
Compuestos aromáticos policíclicos	% en masa	-	5	3	0,0
CFPP	°C	-8	-10	-10	< - 38
Punto de enturbiamiento	°C	- 10 máximo			- 38
Punto de fluidez	°C	- 10 máx.			< 60 (SCI Lab)
E90	°C, máx.	362	350	-	- 60 (SCI Lab)
E95	°C, máx.	-	365	350	339
Punto de inflamación	°C				369
					79

Lubricidad (diésel hid.)	Um	<40 0			537
Lubricidad (diésel no hid.)	Um				464

Ejemplo 2

Una corriente de alimentación olefínica a partir de un proceso de HTFT que comprende

5

Olefinas	C ₃	36,7	% en peso
	C ₄	30,8	% en peso
	C ₅	11,6%	% en peso
Parafinas	C ₃	3,8%	% en peso
	C ₄	17,0%	% en peso
	C ₅	0,1%	% en peso

Se oligomerizó la corriente de alimentación anterior a $\pm 260^{\circ}\text{C}$ y ± 660 bar (g) de presión en presencia de una zeolita de tipo pentasil selectiva de forma durante 2 horas.

- 10 En las condiciones anteriores y con la corriente de alimentación olefínica tal como se describió anteriormente, puede producirse un hidrocarburo de intervalo de ebullición de diésel útil como combustible diésel, y que tiene las siguientes características.

Olefinas:	Kg/kg de olefinas convertidas	Parafinas:	Kg/kg de olefina convertida
C ₆	0,0079	C ₁	0
C ₇	0,0258	C ₂	0
C ₈	0,0216	C ₃	0,0056
C ₉	0,0183	C ₄	0,0138
C ₁₀	0,0253	C ₅	0,0144
C ₁₁	0,0406	C ₆	0,0118
C ₁₂	0,0984	C ₇	0,0266
C ₁₃	0,1235	C ₈	0,0152
C ₁₄	0,1448	C ₉	0,0154
C ₁₅	0,0847	C ₁₀	0,0058
C ₁₆	0,0973	C ₁₁	0,0001
C ₁₇	0,05	C ₁₂₊	0
C ₁₉	0,066		0,1089
C ₂₀	0,0225		
C ₂₁₊	0,0194		
	0,8911		

15 **Ejemplo 3**

Una corriente de alimentación olefínica a partir de un proceso de HTFT que comprende

Olefinas	C ₅	0,8	% en peso
	C ₆	43,90	% en peso
	C ₇	28,97	% en peso
Parafinas	C ₈	1,8	% en peso
	C ₅	0,6	% en peso
	C ₆	1,6	% en peso
	C ₇	7,8	% en peso
	C ₈	5,0	% en peso
Compuestos aromáticos		1,8	% en peso
Productos oxigenados		4,4	% en peso
Dienos		0,1	% en peso
Otro		resto	

- 20 Se oligomerizó lo anterior a $\pm 260^{\circ}\text{C}$ y ± 660 bar (g) de presión en presencia de una zeolita de tipo pentasil selectiva de forma durante 2 horas.

En las condiciones anteriores y con la corriente de alimentación olefínica tal como se describió anteriormente, puede producirse un hidrocarburo de intervalo de ebullición de diésel útil como combustible diésel, y que tiene las siguientes características.

25

Intervalo de diésel (C₁₀-C₂₄): el 68% en peso de la alimentación

Intervalo de gasolina (C₅-C₉): el 30 % en peso de la alimentación

- 5 El combustible diésel que tiene la composición anterior tiene un índice de cetano de aproximadamente 50 y un CFPP de aproximadamente -20 a -24°C.

Ejemplo 4

- 10 Se oligomerizó una corriente de alimentación olefínica que tenía los siguientes componentes según los ejemplos 1 y 2 anteriores.

Conversión por pase

C ₃ =	99	% en peso
C ₄ =	85,4	% en peso
C ₅ =	83,6	% en peso
C ₆ =	84,2	% en peso
C ₇ =	52,5	% en peso
C ₈ =	18,2	% en peso

Rendimientos típicos (basándose en ±80% en peso de olefinas en la alimentación)

Rendimientos en olefinas

Gas combustible:	0,03 kg/kg
Gasolina:	0,18 kg/kg
Diésel	0,79 kg/kg

- 15 Las reivindicaciones que siguen forman una parte integral de la memoria descriptiva como si se reprodujera específicamente en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de hidrocarburos de intervalo de ebullición de diésel, caracterizado el proceso por las etapas de:
- 5 a) obtener una corriente de alimentación olefínica a partir de uno o más procesos de producción de hidrocarburos seleccionados del grupo que consiste en:
- 10 - un proceso de Fischer-Tropsch (FT),
- un proceso de recuperación de olefinas de arenas bituminosas,
- 15 - un proceso de recuperación de olefinas de petróleo de esquisto,
- un proceso de craqueo térmico, y
- un proceso de carbonización;
- 20 en el que la corriente de alimentación olefínica se caracteriza por que las olefinas comprenden una o más olefinas seleccionadas del grupo que consiste en 1-penteno, 1-hexeno, 2-metil-3-hexeno y 1,4-dimetil-2-hexeno; y
- b) poner en contacto la corriente de alimentación con un catalizador de zeolita ácido de poro medio selectivo de forma en un reactor presurizado a temperatura elevada así como para convertir dichas olefinas de cadena corta en hidrocarburos superiores.
- 25 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente de alimentación olefínica se pretrata eliminando productos oxigenados de la misma.

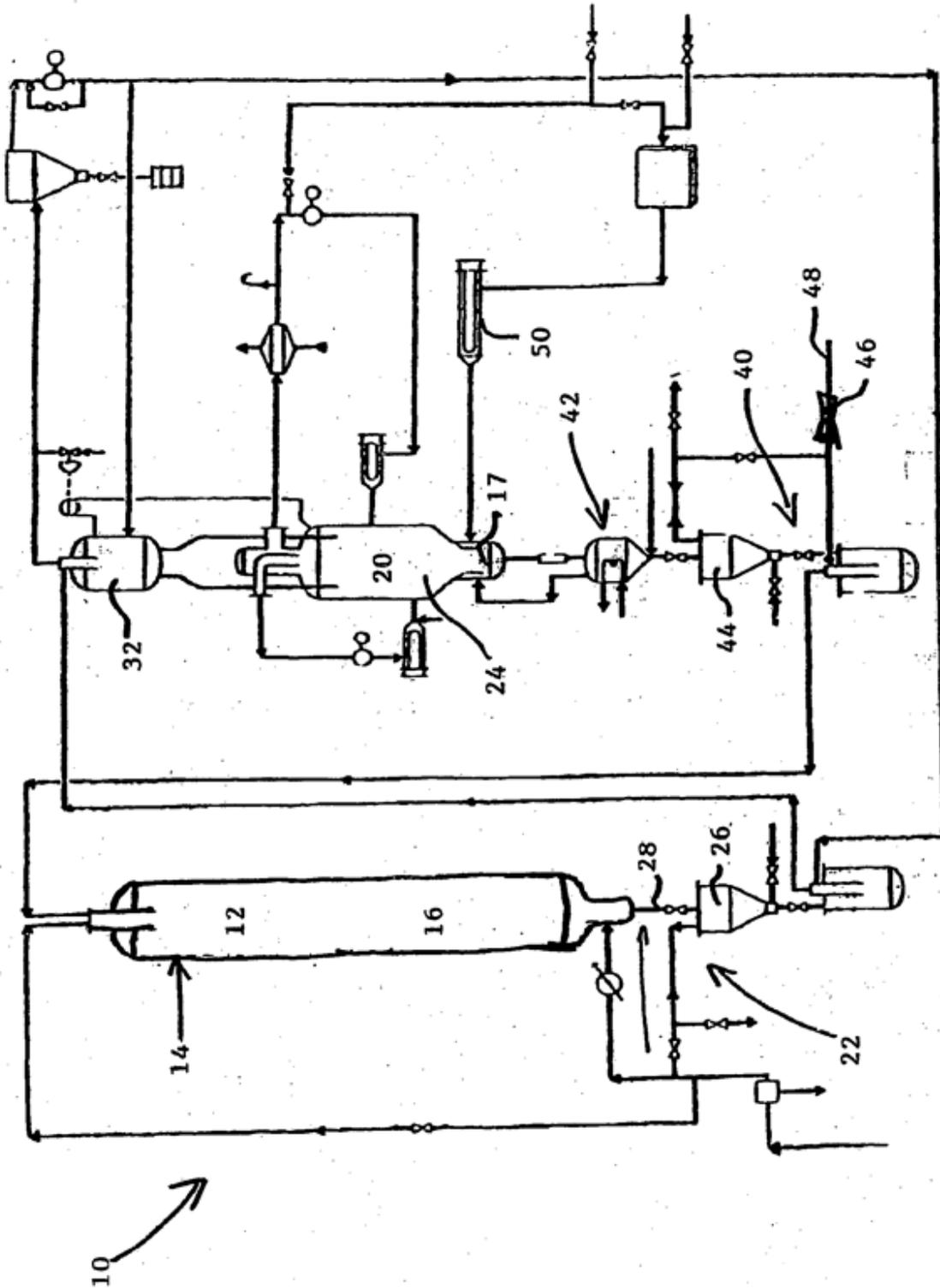


FIGURA 1